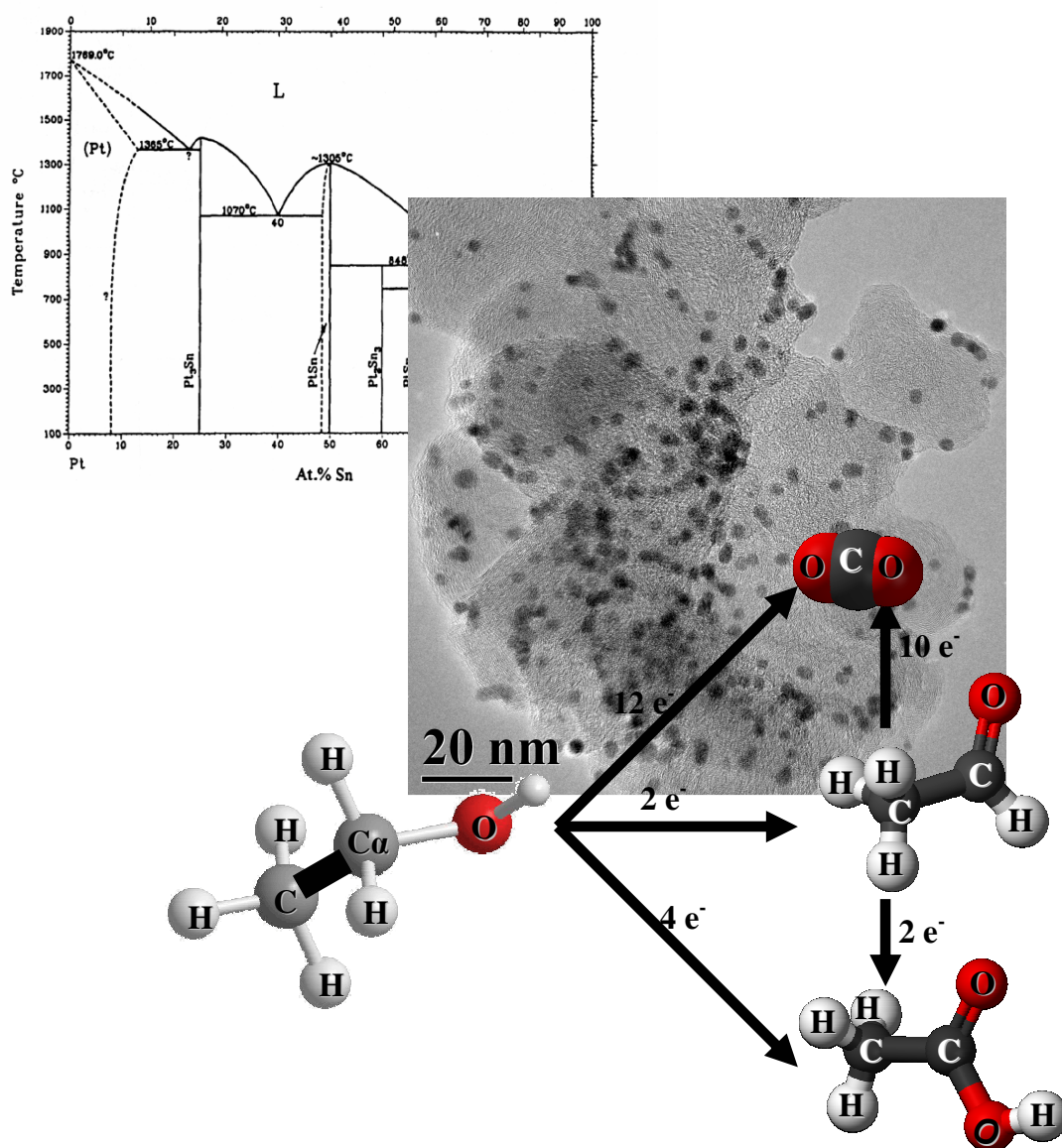


Preparación de electro-catalizadores basados en Sn-Pt para la reacción de electro-oxidación de etanol



Sergio García Rodríguez

Madrid, 2010

INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química-Física Aplicada

**Preparación de electro-catalizadores basados en Sn-Pt para la
reacción de electro-oxidación de etanol**

MEMORIA

Para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



Sergio García Rodríguez

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2010

Sergio García Rodríguez

**Preparación de electro-catalizadores basados en Sn-Pt para la
reacción de electro-oxidación de etanol**

MEMORIA

Para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Dirigida por:

Dr. Miguel Antonio Peña Jiménez

Investigador Científico

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Dr. Sergio Rojas Muñoz

Científico Titular

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, 2010

Índice

1. Introducción.....	1
1.1. El etanol como combustible renovable	1
1.2. Electro-oxidación de etanol en medio ácido	4
1.3. Desarrollo de catalizadores para la electro-oxidación de etanol	9
1.4. Efecto de los metales adsorbidos en el comportamiento anódico del Pt.....	11
1.5. Síntesis de electro-catalizadores base Sn-Pt	14
1.5.1. Electrocatalizadores depositados sobre sustrato metálico por electro-deposición o por inmersión.....	14
1.5.2. Ánodos metal-membrana	19
1.5.3. El paso de Sn_{ad}/Pt a las aleaciones Pt_3Sn	19
1.5.4. Ánodos de capa fina.....	21
1.5.5. Catalizadores Sn-Pt desde otros enfoques	22
1.5.6. Catalizadores Sn-Pt/C comerciales	23
1.5.7. Complejos entre especies de Pt y Sn.....	25
1.5.8. Otros catalizadores Sn-Pt para reacciones no electroquímicas	27
1.6. Elementos relevantes de la revisión de literatura	28
1.7. Objetivos.....	30
2. Técnicas experimentales	34
2.1. Síntesis de catalizadores	34
2.1.1. Síntesis de catalizadores Sn-Pt	37
2.1.1.1. Método de microemulsión.....	37
2.1.1.2. Método coloidal con bisulfito.....	38
2.1.1.3. Método coloidal con organoborano o método de Bönnemann	38
2.1.1.4. Método de reducción en poliol o síntesis de los polioles.....	40
2.1.1.5. Método de impregnación y precipitación hidrolítica	41
2.1.2. Síntesis de catalizadores Re-Sn-Pt.....	42
2.1.3. Síntesis de catalizadores Rh-Sn-Pt.....	43
2.2. Reactivos	44
2.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	45
2.4. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)	49
2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	50
2.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	55
2.7. Análisis termogravimétrico (TG/DTG)	58
2.8. Técnicas electroquímicas	60
2.8.1. Voltamperometría Cíclica	60
2.8.2. Determinación del área activa mediante electro-oxidación de CO_{ad}	64
2.8.3. Cronoamperometría.....	67
2.9. Técnicas electroquímicas avanzadas: Espectroscopia infrarroja FTIR in situ acoplada a celda electroquímica.	68
3. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-Pt y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol.....	73
3.1. Introducción.....	73
3.2. Síntesis de Pt-Sn/C por el método de microemulsión	73
3.2.1. Descripción del método	73
3.2.2. Descripción de la síntesis	74
3.2.3. Caracterización físico-química.....	76
3.3. Síntesis de Pt-Sn/C por el método coloidal con bisulfito.....	83
3.3.1. Descripción del método de síntesis	83

3.3.2.	<i>Descripción de la síntesis de catalizadores Sn-Pt por el método coloidal del complejo bisulfito.....</i>	85
3.3.3.	<i>Caracterización físico-química.....</i>	85
3.4.	Síntesis de Pt-Sn/C por el método coloidal con bisulfito.....	88
3.4.1.	<i>Descripción del método de síntesis.....</i>	88
3.4.2.	<i>Descripción de la síntesis de catalizadores Sn-Pt por el método de Bönnemann.....</i>	89
3.4.3.	<i>Caracterización físico-química.....</i>	90
3.5.	Síntesis de Pt-Sn/C por el método de los polioles.....	93
3.5.1.	<i>Descripción del método de síntesis.....</i>	93
3.5.2.	<i>Descripción de la síntesis.....</i>	95
3.5.3.	<i>Resultados de la síntesis.....</i>	98
3.5.3.1.	<i>Resultados del método A (síntesis en una etapa).....</i>	98
3.5.3.2.	<i>Resultados del método B (dos etapas).....</i>	104
3.5.4.	<i>Discusión.....</i>	107
3.6.	Síntesis de Pt-Sn/C por impregnación.....	112
3.6.1.	<i>Descripción del método de síntesis.....</i>	112
3.6.2.	<i>Descripción de la síntesis.....</i>	115
3.6.3.	<i>Caracterización físico-química.....</i>	116
3.7.	Comparación de los métodos de síntesis.....	131
3.7.1.	<i>Comparación estructural.....</i>	131
3.7.2.	<i>Caracterización electroquímica y actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol</i> <i>139</i>	
3.7.2.1.	<i>Voltamperometría cíclica.....</i>	139
3.7.2.2.	<i>Electro-oxidación de CO.....</i>	142
3.7.2.3.	<i>Electro-oxidación de etanol.....</i>	145
3.7.3.	<i>Discusión.....</i>	148
4.	Catalizadores ternarios Re-SnPt/C para la reacción de electro-oxidación de etanol	157
4.5.	Síntesis de los catalizadores Re-SnPt/C.....	157
4.6.	Caracterización físico-química.....	158
4.7.	Caracterización electroquímica y actividad.....	163
4.8.	Discusión.....	169
5.	An EC-FTIR study of ternary Rh-PtSn/C for ethanol electro-oxidation: effect of surface composition.....	175
5.1.	Introduction.....	175
5.2.	Catalyst preparation.....	177
5.3.	Physicochemical characterization.....	177
5.4.	Electrochemical and in situ EC-FTIR study.....	182
5.5.	Discussion.....	193
5.6.	Final remarks.....	195
6.	Conclusiones.....	199
7.	Referencias.....	203

Capítulo I: INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1. El etanol como combustible renovable

Las fuentes de energía renovables son el camino más corto hacia una economía sostenible¹. El etanol producido de forma renovable compite en precio con la gasolina, y su uso en motores de combustión es una realidad en Brasil y en Estados Unidos. Empujados por la seguridad del abastecimiento energético, muchos países han optado por iniciar el cultivo de oleaginosas para producción de bioetanol y biodiésel. En Estados Unidos y México, donde el etanol se obtiene a partir de maíz, se ha producido un aumento vertiginoso en el precio de los alimentos², no obstante, en Brasil, donde el etanol se obtiene a partir de la caña de azúcar, no se ha planteado este conflicto. La combustión directa del etanol en motores de combustión es el modo convencional de aprovechamiento energético del bio-etanol, pero está sujeta a emisiones relacionadas con los procesos de combustión (NO_x , inquemados...). Algunos autores señalan las ventajas de usar el etanol como fuente de hidrógeno para alimentar pilas de combustible en el transporte urbano³. No obstante, una opción más eficiente sería usar directamente el etanol en vehículos equipados con pilas de combustible de etanol directo, es decir, pilas que, en lugar de usar hidrógeno, pudieran oxidar etanol, sin que éste tenga que ser transformado previamente en hidrógeno.

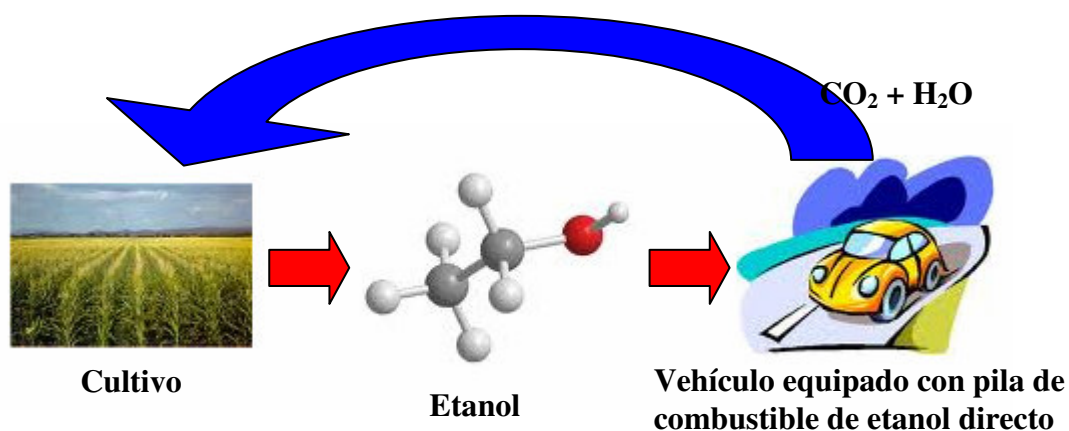
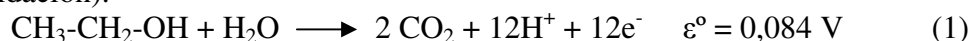


Figura 1. Esquema del ciclo sostenible del etanol usado en pilas de etanol directo obtenido a partir de cultivos.

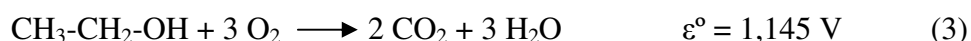
Una pila de combustible es un dispositivo que genera una diferencia de potencial al enfrentar dos reacciones químicas, produciendo un trabajo eléctrico de forma continua mientras se suministren los reactivos⁴. Los componentes que pueden diferenciarse en una pila de combustible son:

- Compartimiento anódico: es el compartimiento en el que se suministra y se oxida el combustible (1), en este caso, una mezcla de agua y etanol. Se compone de una placa mecanizada con canales para conducir el flujo de los reactivos, una capa difusora y una capa catalítica. La capa difusora y la placa metalizada son buenos conductores eléctricos y funcionan también como colectores de corriente.
- Compartimiento catódico: es el compartimiento en el que se suministra y se reduce un comburente, generalmente aire (2). Tiene la misma estructura que el compartimiento anódico.
- Ensamblaje membrana-electrodo (*Membrane-Electrode Assembly, MEA*): separa físicamente combustible y comburente, y aísla eléctricamente los compartimientos anódico y catódico. La membrana es un material polimérico conductor de protones que funciona como electrolito sólido. A cada lado de la membrana se deposita una capa catalítica que funcionarán como electrodos en los que se llevarán a cabo las semi-reacciones de oxidación (1) y reducción (2).

Ánodo (oxidación):



Cátodo (reducción):



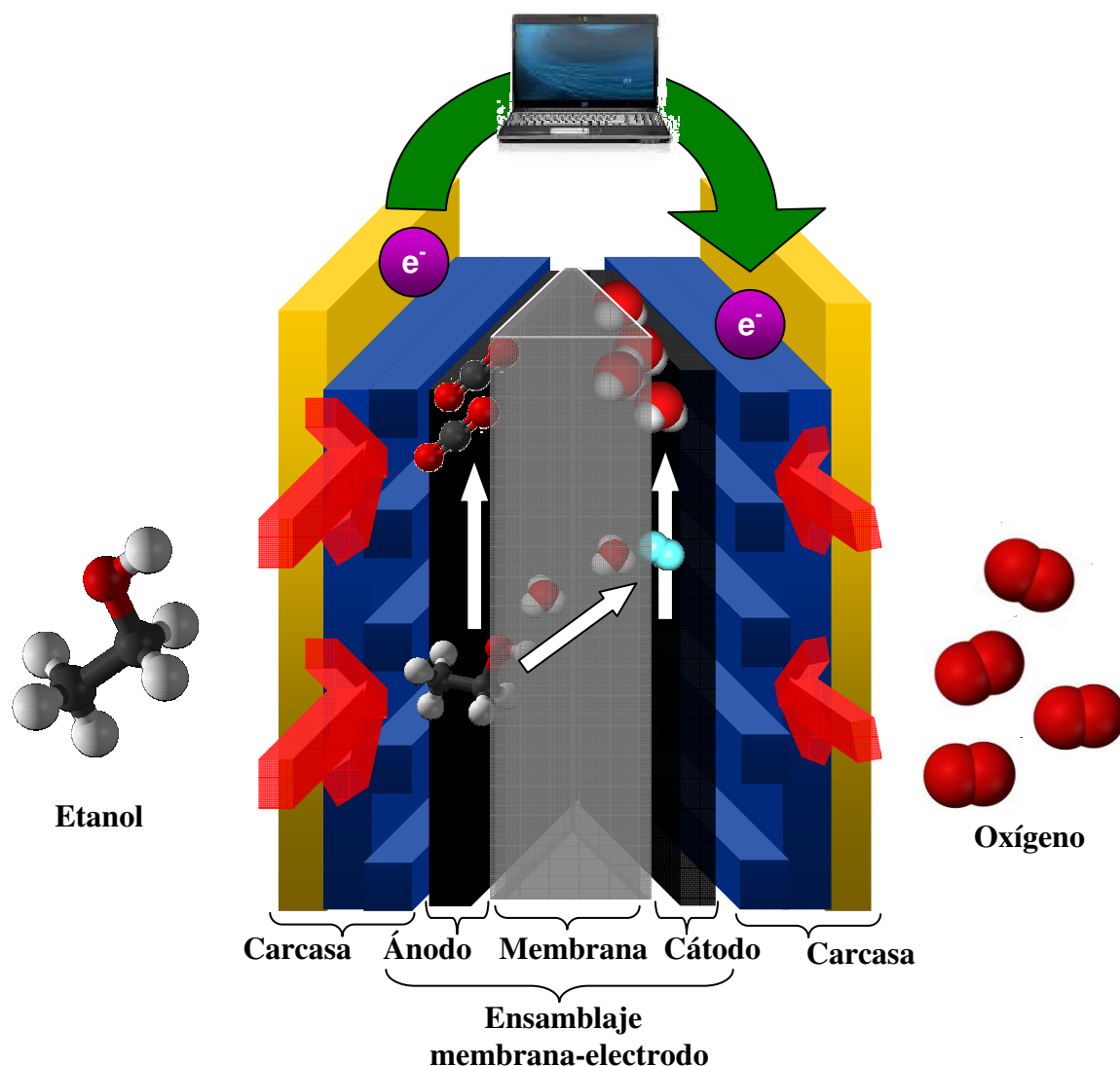


Figura 2. Esquema de una pila de combustible de etanol directo.

A circuito abierto ($i = 0$), la diferencia de potencial entre los dos electrodos de una pila de etanol directo debería ser $\varepsilon_{\text{rev}}^0 = \varepsilon_{\text{ox}}^0 - \varepsilon_{\text{red}}^0 = 1,229 \text{ V} - 0,084 \text{ V} = 1,145 \text{ V}$. No obstante, cuando el circuito se cierra mediante un elemento que demanda corriente, como el portátil de la Figura 2, se generan unos sobrepotenciales en ambos electrodos, η_a y η_c , que reducen el voltaje entre electrodos. La Figura 3 ilustra que la diferencia de potencial entre los electrodos de la pila depende de los sobrepotenciales generados en cada electrodo. Conforme se demanda corriente a la pila los sobrepotenciales de electrodo aumentan, reduciendo la diferencia de potencial de la pila. Dado que la potencia y la eficiencia de la pila está relacionado con la diferencia de potencial entre

electrodos⁵, $\varepsilon_{\text{pila}}/\varepsilon_{\text{rev}}$, los sobrepotenciales han de mantenerse en valores mínimos. El electrodo en el que se produce la semi-reacción de oxidación o ánodo suele presentar valores más elevados de sobrepotenciales. Generalmente, el Pt presenta valores de sobrepotenciales adecuados en la electro-oxidación de hidrógeno, pero no en la electro-oxidación de etanol. No obstante, se puede reducir el sobrepotencial añadiendo un segundo metal al Pt, Pt-M. El reto en esta área es diseñar un catalizador que presente bajos sobrepotenciales anódicos, es decir, que su actividad en la electro-oxidación de etanol sea elevada a bajos potenciales.

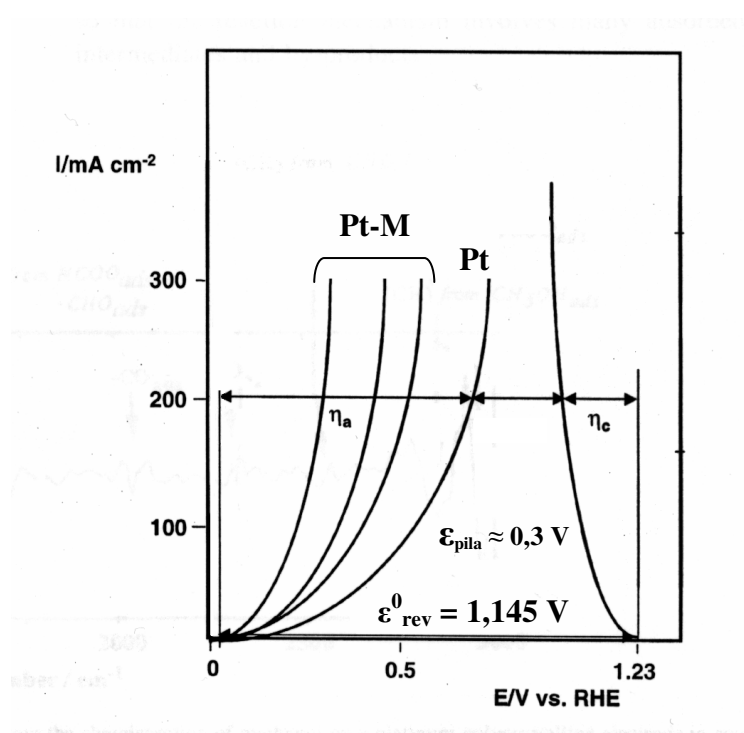


Figura 3. Densidad de corriente frente a las curvas de potencial en ánodo y cátodo. Adaptada de Lamy⁵.

1.2. Electro-oxidación de etanol en medio ácido

La investigación sobre la electro-oxidación de etanol está vinculada a la del metanol y otras moléculas orgánicas, y al desarrollo de las pilas de combustible. La intención inicial de científicos y empresas de principios del siglo XX era poder convertir en electricidad la energía contenida en combustibles disponibles: carbón e hidrocarburos (p.e., diésel)⁶. La actividad de los catalizadores fue reduciendo la lista de

combustibles que podían usarse hasta reducirla únicamente a hidrógeno (pilas de baja temperatura) y metano (pilas de alta temperatura). Se tomó la electro-oxidación de metanol, etanol y otras moléculas orgánicas como problemas modelos que servirían para desarrollar catalizadores más efectivos en la electro-oxidación de una variedad de combustibles. El metanol es la molécula más fácil de electrooxidar después del hidrógeno y para ello se requiere un catalizador capaz de deshidrogenar el átomo de carbono y oxidarlo a CO₂. La electro-oxidación total del etanol a CO₂ implicaría un catalizador, que además de ser activo en la electro-oxidación de metanol (deshidrogenación y oxidación), fuera capaz de romper el enlace C-C, lo que constituye actualmente el mayor reto dentro del campo de electro-oxidación del etanol y otras moléculas orgánicas de más de un átomo de carbono.

El desarrollo de los elementos que constituyen la pila de combustible ha marcado los parámetros de operación en los que debían operar los catalizadores anódicos y catódicos. Durante los años 60 las pilas alcalinas alcanzaron un gran desarrollo, pero no podían usarse con alcoholes porque el electrolito se carbonataba con el CO₂ producido. Durante los años 70 y 80 se desarrollaron las pilas poliméricas, que incorporaban un electrolito polimérico sólido de intercambio protónico con propiedades ácidas⁶. El reciente desarrollo de membranas poliméricas de intercambio aniónico con propiedades básicas, asociado a una mejor cinética de reacción en medio básico, ha permitido el desarrollo de catalizadores sin Pt basados en Ni, Co y Fe (HYPERMEC, ACTA SpA) para funcionar en pilas de etanol directo de electrolito sólido de intercambio aniónico (Daihatsu Motor Co Ltd Ni, Technofil)⁷⁻¹⁴.

Las membranas de intercambio aniónico se encuentran, no obstante, en un estado de desarrollo comercial muy inferior a las membranas de intercambio protónico. Es por ello que esta Tesis se centra en el estudio de la electro-oxidación del etanol en medio ácido. El trabajo de Rightmire¹⁵ es pionero en el estudio de esta reacción. La Figura 4 es el voltamperograma cíclico de un electrodo policristalino de Pt en H₂SO₄ 1N/1% etanol adaptada de su trabajo. Según Rightmire, las moléculas de etanol se adsorben sobre el Pt a través del átomo de carbono que está enlazado al grupo -OH o carbono α , C _{α} , a potenciales muy bajos. El aumento de corriente se debe a la oxidación de las moléculas de etanol adsorbidas a partir de potenciales >0,4 V. La oxidación de las

moléculas de etanol adsorbidas está relacionada con la nucleación de grupos OH_{ads} sobre la superficie del Pt. La velocidad de generación de grupos OH_{ads} aumenta al aumentar el potencial, lo que conlleva un aumento en la velocidad de oxidación de etanol y de la corriente de oxidación. El voltamperograma presenta un pico a 0,9 V y otro a 1,2 V. El pico a 0,9 V está relacionado con el potencial a partir del cual se forman óxidos/hidróxidos, $\text{Pt}(\text{OH})_n$, en la superficie del Pt, lo que limita los centros libres de adsorción de etanol, disminuyendo la corriente. La corriente vuelve a aumentar a potenciales > 1 V cuando la adsorción de las moléculas de etanol ocurre a través del átomo de oxígeno, en lugar de por el átomo de carbono del grupo funcional o C_α . La corriente disminuye otra vez cuando la superficie del Pt se cubre de óxidos permanentes, PtO_n , sobre los que no se adsorbe el etanol. A mayores potenciales ocurre la reacción de descarga de oxígeno.

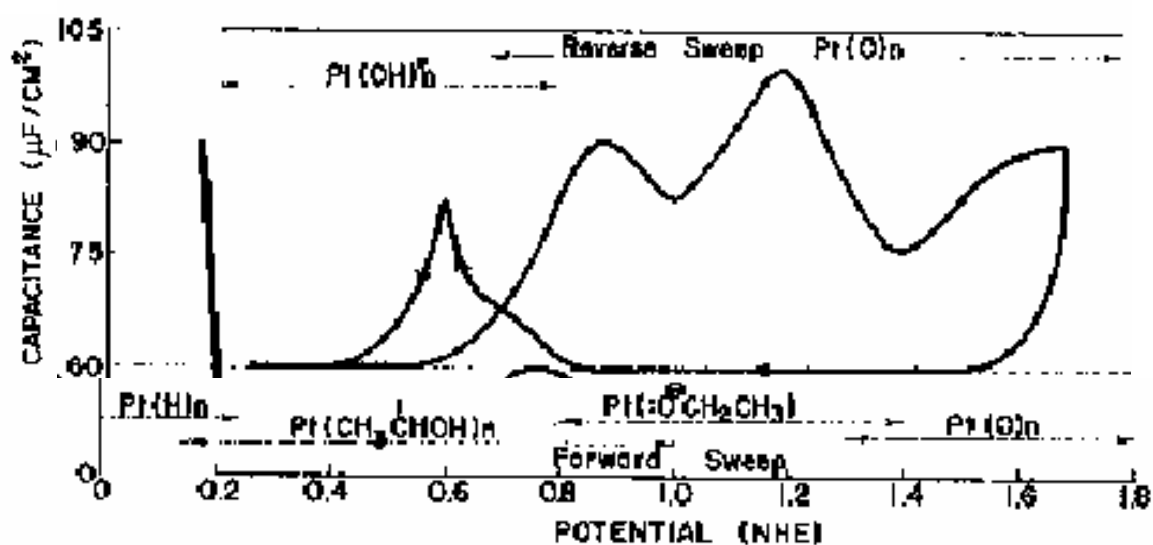


Figura 4. Voltagrama cíclico de Pt en H_2SO_4 1N/ EtOH 1% reproducida de Rightmire¹⁵.

En la Figura 5 se muestran los principales productos detectados durante la electro-oxidación de etanol en medio ácido. Cuando la reacción ocurre sobre Pt en el rango de potenciales de 0,4 a 0,9 V, el producto mayoritario es el acetaldehído. A mayores potenciales, a los que el etanol se adsorbe por el átomo de oxígeno, el producto mayoritario es el ácido acético^{16,17}. El rendimiento a CO_2 es muy bajo, típicamente $< 5\%$ ¹⁸⁻²³.

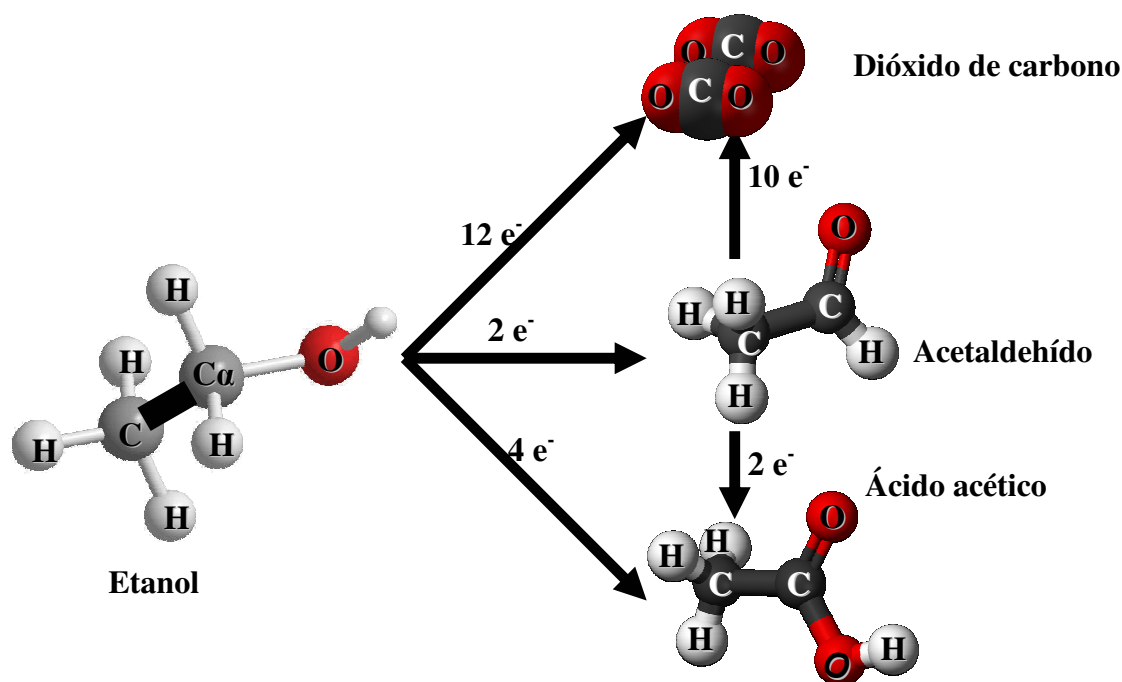


Figura 5. Esquema de los productos mayoritarios de reacción, indicando el número de electrones por molécula de etanol reaccionada.

El empleo de técnicas avanzadas de caracterización electroquímica, esencialmente la espectrometría de masas acoplada a una celda electroquímica, DEMS²⁴ (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) y la espectrometría infrarroja acoplada a una celda electroquímica o SPAIRS (*Single Potential Alteration Infrared Spectroscopy*),²⁵ han permitido estudiar los intermedios y el mecanismo de reacción de la electro-oxidación del etanol. El etanol puede adsorberse de forma no disociativa uniéndose al Pt por el carbono α o por el átomo de oxígeno, o de forma disociativa²⁵. La adsorción disociativa implica la ruptura del enlace C-C y origina especies de un único átomo de carbono en la superficie del Pt, como CO y grupos $-\text{CH}_3$, que serán oxidados a CO_2 grupos OH_{ads} superficiales¹⁶⁻²⁸. Se sabe que la adsorción disociativa requiere la disponibilidad de varios sitios activos libres adyacentes²⁹. La adsorción disociativa provoca que la superficie del Pt se cubra de CO al ponerlo en contacto con una disolución de etanol. Cuando la superficie del electrodo está cubierta por CO y otras especies adsorbidas, ocupando centros activos adyacentes, la adsorción disociativa deja de ser posible^{30,31}.

La electro-oxidación de etanol es una reacción sensible a la estructura. Según estudios llevados a cabo sobre monocristales de Pt, la adsorción disociativa ocurre con mayor extensión en las caras $\{100\}$ ³²⁻³⁶. La presencia de planos más activos también explica que la actividad del Pt nanoparticulado soportado en carbón sea más activo que el Pt policristalino³⁷. No sólo esos planos son más activos, sino que son más selectivos hacia la formación mayoritaria de ácido acético frente a la del acetaldehído, lo que permite obtener una corriente mayor, ya que sólo se obtienen dos electrones al oxidar el etanol a acetaldehído y cuatro cuando el etanol se oxida a ácido acético³⁸.

Respecto a la condiciones de trabajo, se sabe que el rendimiento a ácido acético es mayor cuando la concentración de etanol es baja³⁹, y que la operación a mayor temperatura podría resultar en mejores cinéticas de reacción y mayores eficiencias en la electro-oxidación. Para que esto pudiera trasladarse a pilas de etanol directo, sería necesario mejorar la resistencia térmica de las membranas de polímero sólido por encima de los 200 °C^{40,41}.

En resumen, del estudio de la electro-oxidación de etanol sobre electrodos de Pt se deduce que, en primer, lugar se forma CO y otros intermedios cuando el electrodo entra en contacto con el etanol, que los intermedios adsorbidos se adsorben cuando se nuclea grupos OH_{ads} superficiales, que los productos mayoritarios son el acetaldehído y el ácido acético y que la reacción es sensible a la estructura. Los objetivos a perseguir son aumentar la densidad de corriente de los electrodos a potenciales de electrodo menos anódicos que 0,5 V y maximizar la selectividad de la electro-oxidación de etanol hacia el ácido acético y el CO₂ frente al acetaldehído.

1.3. Desarrollo de catalizadores para la electro-oxidación de etanol

Los catalizadores modifican e incrementan la velocidad de las reacciones químicas sin ser consumidos en el proceso. Los electro-catalizadores son catalizadores que participan en reacciones electroquímicas, en las que, no sólo se produce un cambio en los enlaces de las moléculas, sino que también se produce una transferencia neta de electrones.

Un catalizador altamente activo en la electro-oxidación de etanol debe presentar centros activos capaces de cumplir tres condiciones: deshidrogenar los átomos de carbono, oxidar el CO y otras especies adsorbidas que bloqueen los centros activos y romper el enlace C-C. Las dos primeras condiciones, los sitios activos en la deshidrogenación de los átomos de carbono y la oxidación de CO y especies adsorbidas, principalmente, de un solo átomo de carbono, fueron objeto de intensas investigaciones cuando se iniciara a trabajar en la electro-oxidación pequeñas moléculas orgánicas, principalmente de metanol. Las conclusiones obtenidas se aplicaron directamente al estudio de la reacción de electro-oxidación de etanol. El Pt es el metal sobre el que mejor se dan las reacciones de deshidrogenación, pero en el transcurso de la electro-oxidación del metanol aparecían residuos que bloqueaban la actividad del Pt. Los residuos deberían ser oxidados por efecto de un segundo metal. Se han propuesto varios mecanismos por los que se explicaba el efecto del metal, M, añadido al Pt:

- *Mecanismo “redox”*: consiste en un ciclo en el que el metal M es oxidado por el electrolito al potencial al que se oxida la molécula orgánica. La molécula orgánica se adsorbe y se oxida, reduciendo al metal M. El metal sufre un cambio en su estado neto de oxidación, generalmente entre dos estados de oxidación distintos al metálico. Es aplicado por primera vez para explicar el incremento de actividad del Pt en un electrolito en presencia de molibdatos disueltos⁴².
- *Mecanismo bifuncional*: este mecanismo se fundamenta en el concepto de “par-reactivo de Gilman”⁴³, según el cual los verdaderos agentes oxidantes del CO y de los residuos orgánicos adsorbidos son los grupos OH_{ads} superficiales. El mecanismo bi-funcional consiste en la presencia

de dos centros activos en el catalizador, uno para la adsorción de CO y los residuos adsorbidos (Pt) y otro para la generación de grupos OH_{ads} (M)^{44,45}. La formación de hidróxidos superficiales sin implicar un cambio total del estado de oxidación ha sido estudiado para varios metales, incluyendo Pt, Rh, Ru, Sn e Ir^{46, 47}.

- *Mecanismo electrónico*: consiste en que el metal M provoca un cambio en la configuración electrónica del Pt tal que se modifica sus propiedades, llegando a bien debilitar la adsorción de los residuos en los centros del Pt que bloquean su actividad, o bien, a favorecer la adsorción de OH_{ads} sobre el Pt. Jansen⁴⁸ propone este mecanismo tras observar que sus datos no encajan ni con el mecanismo “redox”, ya que los metales M (Sn, Re, Ru) que generan un mayor incremento en la actividad del Pt frente a la electro-oxidación del metanol producen picos anódicos en los electrodos modificados a unos potenciales mucho mayores al potencial reversible, ε_{rev}^0 , al que tiene lugar la oxidación de metanol, etanol y CO: 0,016 y 0,084 V y 0,100 V, respectivamente; ni con el mecanismo bifuncional, ya que los electrodos Pt-M presentan unos voltamperogramas cíclicos con un único pico de reducción de óxidos y no dos, como cabría esperar de un electrodo con dos centros activos distintos. Los efectos electrónicos pueden racionalizarse en base a la modificación de la función de trabajo (mínima energía necesaria para desplazar un electrón del nivel de Fermi al vacío), el porcentaje de carácter d (relacionado con el número de electrones d desapareados) y la electronegatividad⁷⁷.
- *Mecanismo del “tercer cuerpo”*: este mecanismo consiste en que el metal M evita la formación de enlaces fuertes entre el Pt y los residuos que bloquean los centros activos del Pt⁴⁹. No obstante, fue enunciado por primera vez por Adzic de forma distinta, refiriéndose a que los metales M retrasaban la adsorción de hidrógeno, evitando así la formación de especies ·COH, consideradas entonces como las especies que bloqueaban los centros activos. Este mecanismo puede considerarse un caso concreto del mecanismo electrónico.

1.4. Efecto de los metales adsorbidos en el comportamiento anódico del Pt

A principios de los años 60 comienza el estudio del efecto de un segundo metal M en la actividad del Pt para la reacción de electro-oxidación de moléculas orgánicas, principalmente metanol. Bockris⁷⁷ recoge el efecto del metal, M, o metales, en el caso de aleaciones ternarias, añadidos al Pt mediante aleación sobre su actividad en la electro-oxidación de metanol en medio ácido y encuentra la siguiente secuencia decreciente en actividad: $\text{Re} > \text{RuMo} > \text{Ru} = \text{RuTa} = \text{RuW} = \text{RuZr} = \text{Mo} = \text{Os} = \text{Ir} = \text{Rh}$, y aleaciones sin Pt, menos activas que la formulación PtRe, basadas en Ru-M ($\text{M}=\text{Rh} > \text{Pd} = \text{Ir}$) o en Os-M ($\text{M}=\text{Pd} = \text{Ir} = \text{Rh}$). Este trabajo identifica también un grupo de metales que añadidos al Pt no afectaban o incluso empeoran su actividad: Fe, Ni, Co, Be, Pb, Cu, Bi, Sb.

De todas estas formulaciones PtRe es la que inicialmente llama la atención por su actividad en la electro-oxidación de metanol⁵⁰ y llega a patentarse⁵¹. No obstante, Cathro⁵² encuentra la formulación PtSn más activa y más estable que PtRe, y también existen patentes que recogen las formulaciones PtSn^{53,54}. Este trabajo tendrá un alto impacto en trabajos posteriores, tanto por el método de síntesis empleado (electrodeposición) como por el efecto del Sn.

Koch⁵⁵ usa la aproximación de Cathro⁵² para estudiar el efecto de un segundo metal M co-depositado junto al Pt y encuentra la siguiente secuencia decreciente de actividad en la electro-oxidación de formaldehído: $\text{Sn} > \text{Bi} > \text{Te} > \text{Sb} > \text{As} > \text{Re} > \text{Hg} > \text{Rh}$. Janssen⁵⁶ propone un nuevo método basado en la inmersión de una lámina de Pt platinizada, previamente tratada a $-0,05 - 0$ V para que la superficie esté cubierta por una monocapa de hidrógeno, en un baño conteniendo precursores del segundo metal. El estudio de Janssen⁵⁶ es posiblemente el más exhaustivo que existe acerca del efecto de añadir un segundo elemento, M, al Pt sobre su actividad en la electro-oxidación de metanol. Janssen usa un electrodo de Pt sobre el que deposita distintos metales y estudia el efecto de ese metal en el voltamperograma cíclico del electrodo de Pt modificado en H_2SO_4 4M. A continuación, hace una clasificación de los metales con base en la tipología de las alteraciones que inducen en el voltamperograma cíclico del electrodo de

Pt. En un primer grupo se encuentran los metales que forman depósitos inestables mediante el método de inmersión (Cu, Zn, Cd, B, Al, In, Tl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y todas las tierras raras, excepto Dy y Th) y los metales que no producen depósitos sobre el Pt (Si, P, Hf, Ta). El resto de metales fueron clasificados en cuatro grupos atendiendo a la presencia de picos anódicos correspondientes a la oxidación de los metales oxidados. Dicho pico anódico aparece cerca de la región de desorción de hidrógeno (tipo A: Mo, W), en la región de la doble capa (tipo B: Ge, Pb, Re, U), justo a potenciales más negativos que la formación de óxidos de Pt (tipo C: Sn, As, Sb, Bi, Ru, Os, Dy, Ti, Ru, Os, Ir, Rh, Pd, Ti) o a potenciales más positivos que el de formación de óxidos de Pt (tipo D: Ag, Hg, S, Se, Te, Zr, V, Nb, Ti, Au) y esta tipología se representa en la Figura 6. Cuando compara la densidad de corriente a 0,5 V de los electrodos en 0,5 H₂SO₄/1M CH₃OH a temperatura ambiente con la del Pt platinizado la secuencia de actividad que encuentra es: Sn >>> Re > Ru = Os > Ti.

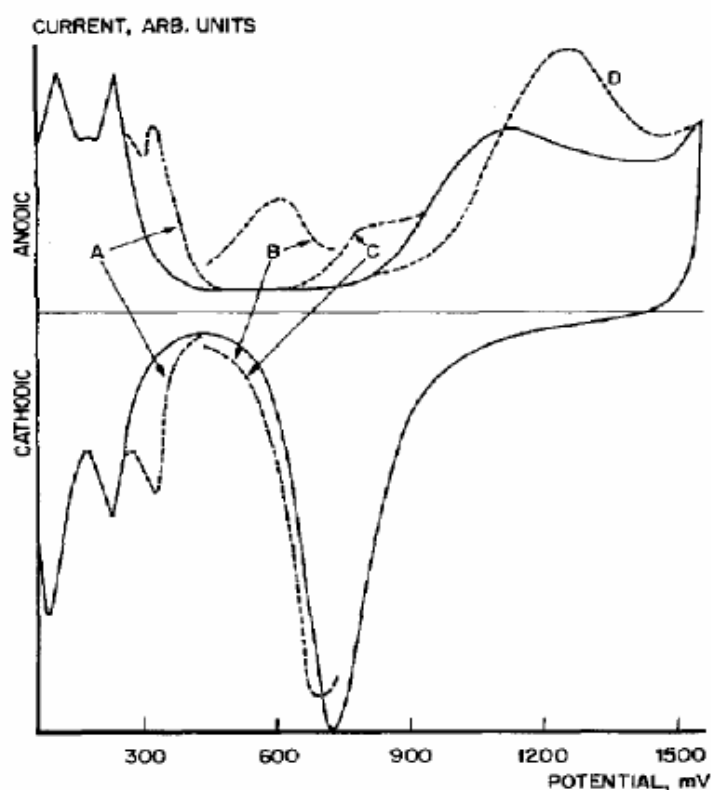


Figura 6. Clasificación del efecto de un segundo metal, M, añadido por inmersión sobre un electrodo de Pt platinizado. Tomado de Janssen⁵⁶.

El trabajo de Janssen⁵⁶ pone de manifiesto que los metales más activos en la electro-oxidación de metanol son los pertenecientes al grupo C. Así mismo, pone de relieve que la actividad de los electrodos modificados por metales del grupo C debería asignarse a un mecanismo electrónico más que a uno bifuncional o redox, ya que de ser así, deberían obtenerse dos picos catódicos, como es el caso de los metales de los grupos A y B.

Los estudios de electro-oxidación de etanol sobre metales distintos al Pt son muy escasos. Se ha encontrado cierta actividad sobre electrodos de Rh e Ir policristalinos. A diferencia del Pt, en el que el producto principal es acetaldehído, sobre Ir se forma principalmente ácido acético a través de una ruta directa, es decir, no se forma acetaldehído previamente, aunque su actividad es más baja⁵⁷. Sobre Rh la proporción de CO₂ producido es mucho mayor que en Pt o Ir⁵⁸.

El mayor potencial para la investigación en el desarrollo de catalizadores para la electro-oxidación de etanol es el diseño de centros activos para la oxidación total de etanol a CO₂. Ninguno de los sistemas estudiados hasta el momento, entre los que cabe citar: PtRu⁵⁹⁻⁶⁷, PtRuMo⁶⁸, PtOs⁶⁹, PtRh⁷⁰, PtMo⁶⁴, PtSn⁶⁷, PtSnW⁷¹, PtSnIr¹⁵⁷, Ni-PtSn⁷² y RuNi⁷³, presenta centros activos que hagan que el CO₂ sea el producto mayoritario. Las revisiones de Lamy^{74,75} y Antolini⁷⁶, destacan la actividad de la formulación PtSn frente a otras formulaciones (PtRu, PtMo)⁷⁷⁻⁸⁸. Esta Tesis toma la formulación Sn-Pt como punto de partida con base en la literatura precedente acerca de su elevada actividad catalítica en la electro-oxidación de etanol.

1.5. Síntesis de electro-catalizadores base Sn-Pt

Este apartado recoge los métodos de síntesis empleados en la preparación de electrocatalizadores base Sn-Pt siguiendo un hilo cronológico en su desarrollo.

1.5.1. Electrocatalizadores depositados sobre sustrato metálico por electro-deposición o por inmersión

En el origen del estudio de las reacciones de electro-oxidación de metanol y etanol se usaron láminas de metales nobles que luego se irían modificando con otros metales. La forma más sencilla de modificar una lámina metálica era por electrodeposición. El método de electrodeposición consiste en depositar un metal en un sustrato sumergido en un electrolito conteniendo una sal del metal a depositar disuelta, por medio de una corriente eléctrica aplicada en el sustrato.

En 1962 Bard⁸⁹ publica un estudio del efecto del estado de oxidación de los iones de Sn disueltos, Sn(II) y Sn(IV) y del electrolito (HBr, NaBr, HClO₄) en la supresión de la reducción de hidrógeno sobre un electrodo de Pt entre 0,15 y -0,6 V vs NHE en un experimento de voltametría lineal. El Sn reduce la velocidad de descarga de hidrógeno e incluso la retrasa a potenciales de electrodo por debajo de 0 V. Este efecto de supresión o disminución de la cinética de la descarga de hidrógeno por el Sn es mayor si el electrodo de Pt se trataba con disoluciones de Sn(II) que aquellos electrodos de Pt modificados con disoluciones de Sn(IV). La explicación que recibe el fenómeno de reducción de la actividad del Pt en la reacción de descarga de hidrógeno por modificación con disoluciones de Sn, consiste en la formación de un hidróxido superficial adherente en la superficie del electrodo de Pt por precipitación hidrolítica, a consecuencia del aumento del pH en el entorno del electrodo originado al reducirse la concentración de protones en la superficie del electrodo de Pt debido a la reacción de descarga de hidrógeno. El depósito es inestable en medios fuertemente ácidos: la actividad del Pt en la reacción de descarga de hidrógeno se recupera al tratar el electrodo en medios *fuertemente ácidos*: agua regia, HCl 15M, HNO₃ 16M ó HBr 9M caliente, o *fuertemente básicos*: NH₃ 14 M ó NaOH 5M. Este comportamiento es coherente con las propiedades anfóteras del Sn metálico y de sus óxidos, es decir, se

disuelven en medios básicos y ácidos. La precipitación hidrolítica del Sn en la superficie del Pt produce una película pasiva que evita que los protones lleguen a los centros activos del Pt. La disminución de la actividad del electrodo de Pt en la reacción de descarga de hidrógeno está afectado por el electrolito de soporte durante la modificación del electrodo de Pt con disoluciones de Sn y es superior según la secuencia: $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{HCl}$. Este resultado indica que la precipitación hidrolítica del Sn(II)/Sn(IV) depende del medio y es menor cuando se forman complejos estables en disolución, como es el caso del tricloroestannil, SnCl_3^- y pentacloroestannil, SnCl_5^- .

Cathro⁵² co-deposita Pt y Sn a partir de disoluciones de H_2PtCl_6 y SnCl_4 por electro-deposición a 0,05 V y observa que la actividad del depósito Sn-Pt en la reacción de electro-oxidación de metanol es muy superior a la que presenta los depósitos de Pt sólo. Cathro atribuye el efecto del Sn a un mecanismo redox, es decir, que el metanol se adsorbe en el Pt y la molécula es oxidada por átomos de Sn(IV) adyacentes, que se reducen a Sn(II). Los átomos de Sn(II) se oxidan a Sn(IV) en el electrolito y eso cierra el ciclo redox. No obstante, Bowles⁹⁰ electrodeposita ^{119}Sn sobre Pt a 0,1 V y estudia la configuración electrónica de los depósitos por espectroscopía Mössbauer tratado a distintos potenciales. Entre 0 y 0,48 V el Sn se encuentra en estado metálico, cediendo algo de carga al Pt, aunque no tanta como en las aleaciones estequiométricas Pt_3Sn . A 0,48 V el Sn comienza a oxidarse y a disolverse, aunque a 1 V aún se detectan especies de Sn(IV) fuertemente adsorbidas en el electrodo. Según el trabajo de Bowles, estas especies de Sn(IV) fuertemente adsorbidas serían las especies activas en la mejora de la actividad catalítica del Pt modificado con Sn a través de un mecanismo redox Sn(II)/Sn(IV). Andrew⁹¹ co-electrodeposita Sn y Pt a 0 V sobre un sustrato de oro a partir de disoluciones de H_2PtCl_6 y SnCl_4 y determinan por DRX que no existe aleación Sn-Pt, por espectroscopía Mössbauer que el 83% del Sn corresponde a SnO_2 y el resto a PtSn_x y por XPS sólo detectan SnO_2 , y determina que el Sn mejora la actividad del Pt en la electro-oxidación de metanol mediante un mecanismo redox. Mediante un método de inmersión, Janssen^{92,93} forma depósitos de Sn en un electrodo policristalino de Pt cuyo espectro de XPS coincide con el de Sn(IV). A pesar de su estado de oxidación del Sn, por el que cabría esperar que se disolviera, el Sn parece estabilizarse en la superficie del Pt, ya que las modificaciones que el Sn induce en la forma del voltamperograma cíclico del electrodo de Pt permanecen estables después de varios ciclos de potencial entre 0 y

1 V. Janssen observa que la principal modificación que el Sn induce en el voltamperograma cíclico del electrodo de Pt modificado es un desplazamiento del pico de reducción de óxidos a potenciales menos anódicos que en el electrodo de Pt sin modificar. Esta modificación del voltamperograma cíclico permite atribuir al Sn un mecanismo electrónico para explicar la mejora de la electro-oxidación de metanol del Pt modificado con Sn. Los mecanismos redox o bifuncional exigirían la presencia de dos picos de reducción de óxidos, uno correspondiente a los óxidos de Pt y otro a los nuevos centros Sn(II)/Sn(IV). Respecto a la estabilidad, los experimentos de Janssen demuestran que los depósitos son estables a 85 °C en H₂SO₄ 0,5 M, pero no tanto en H₂SO₄ 3M. Vassiliev⁹⁴ deposita Sn sobre un sustrato de Pt por electrodeposición a partir de una disolución de Sn(II) en un electrolito con metanol disuelto. A partir de sus datos deduce que entre 0 y 0,2 V el estaño se deposita como Sn(0); el Sn depositado podría oxidarse parcialmente a Sn(OH) a partir de 0,4 V. A 0,6 V se produciría una alteración en la configuración electrónica de los átomos de Sn, disminuyendo la interacción Sn-Pt e incrementando la naturaleza iónica de las especies adsorbidas de Sn. El aumento de las fuerzas de repulsión entre los grupos superficiales Sn(OH)^{m-}_n puede dar lugar a la disolución parcial del Sn, dependiendo del electrolito. El papel del Sn sería el de aumentar la velocidad de las etapas en las que intervienen los grupos OH superficiales. Motoo⁹⁵ electrodeposita H₂PtCl₆ y SnCl₄ a 0,4 V sobre un electrodo de oro y detecta un apreciable aumento de actividad en la electro-oxidación de CO. Sugiere que el CO y el metanol se adsorben sobre el Pt, mientras que los OH_{ads} se generan sobre el Sn, es decir, atribuye el papel fundamental del Sn a un mecanismo bifuncional.

En 1972 Vicente⁹⁶ estudia la electrodeposición de Sn sobre un electrodo de Au a partir de una disolución de SnCl₂ en HCl 4M y afirma que sobre el oro se deposita Sn(0) a potenciales menos catódicos que el esperado. Si bien el potencial estándar de reducción del par Sn(II)/Sn(0) es -0,13 V, Vicente⁹⁶ encuentra que sobre el sustrato de oro se deposita Sn(0) a potenciales menos catódicos, es decir, que la deposición de Sn(0) comienza a producirse a potenciales < 0,09 V. La reducción de un metal sobre un sustrato a un potencial menos catódico que su potencial de reducción obtenido por la ecuación de Nerst se conoce como deposición a subpotencial (*underpotential deposition, upd*). Este fenómeno es ampliamente conocido, por ejemplo, entre el hidrógeno y el platino. Entre 0,24 y 0,39 V ocurre la oxidación del Sn_{upd} adsorbido en el

oro a Sn(II), que sigue fuertemente adsorbido en el electrodo de Au. A partir de 0,39 V, el Sn(II) fuertemente adsorbido se oxida a Sn(IV), que no se adsorbe. La deposición de Sn(II) a subpotencial es totalmente reversible y se vuelve a depositar a 0,09 V. A potenciales más negativos que -0,36 V tiene lugar la descarga o reducción masiva de especies disueltas de Sn(II) y Sn(IV) a Sn(0), junto a la descarga de hidrógeno, en el electrodo de oro a partir de especies Sn(II) y Sn(IV). Szabó⁹⁷ concluye que el Sn(II) también se deposita a subpotencial sobre el Pt y sugiere que la deposición puede producirse mediante una reacción de desproporción del Sn(II) en la superficie de Pt. Los depósitos sólo se disuelven como Sn(IV), pudiendo existir Sn(II) fuertemente adsorbido al electrodo de Pt. Sobkowski⁹⁸ afirma que se deposita Sn(II) a partir de disoluciones de Sn(SO₄)₂ a 0,25 V. Al aumentar el potencial las especies de Sn(II) se oxidan a Sn(IV), que quedan adsorbidos en el electrodo, cuando el electrolito es H₂SO₄ 0,5 M, y se disuelve si la concentración es 5 M. Según los resultados de Bittins-Cattaneo⁹⁹ las disoluciones de Sn(II) se depositan como Sn(0) a 0,250 V, como Sn(II) entre 0,250 y 0,6 V y como mezcla de Sn(II) y Sn(IV) a mayores potenciales. Explica la adsorción de Sn(II) en base la configuración electrónica del Sn. La configuración electrónica del Sn(0) es [Kr]4d¹⁰5s²5p². El Sn(II) ha perdido dos electrones y se queda con dos electrones 5s² que pueden cederse al Pt debido a que su orbital 5d está parcialmente ocupado, mientras que el Sn puede aceptar electrones del Pt en su orbital 5d vacío. Con base en estos efectos electrónicos sugiere la formación de complejos Sn(OH)⁺ adsorbidos tipo (Pt)Sn(OH)⁺_{ad}. Holze¹⁰⁰ observa mediante espectroscopia Raman la adsorción de sulfatos y bisulfatos sobre el Sn depositado. Según Beden¹⁰¹ el electrodo obtenido por deposición de Sn a subpotencial de SnSO₄ es más estable que los preparados por electrodeposición de H₂PtCl₆ y SnCl₄ a 0,05 V. Mandler¹⁰² observa que la presencia de Sn(II) adsorbido en Au o en Pt inhibe la oxidación de Sn(II) disuelto a Sn(IV).

Hable¹⁰³ usa un electrodo de Au sobre el que electrodeposita polianilina y, sobre éste, Sn-Pt a partir de una disolución de K₂PtCl₆ y SnCl₄ ciclando el potencial entre -0,1 y 0,7 V. Por XPS determina que el estado de oxidación del Sn es oxidado y que la relación atómica Pt/Sn ha de encontrarse entre 8 y 2 para obtener la mayor actividad en la reacción de electro-oxidación de metanol. En un estudio posterior observan que la reproducibilidad de la actividad en la electro-oxidación de metanol de los depósitos de

Pt-Ru es superior que en el caso de Sn-Pt, aunque en etanol el PtSn muestra siempre una mayor actividad¹⁰⁴. Napporn¹⁰⁵ compara la actividad de electrodos de Pt, PtRu, PtSn y PtRuSn a partir de K_2PtCl_6 , K_2RuCl_5 y sales de Sn(IV) sobre polianilina a 0,1 V y concluye que PtRu da la mayor actividad en la electro-oxidación de metanol, pero PtSn tiene mayor actividad en ácido fórmico, formaldehído y CO¹⁰⁶. Además, el Sn depositado puede migrar hacia capas interiores del Pt sobre el que están depositados¹⁰⁷.

El comportamiento anódico del Sn metálico es muy distinto al del Sn electrodepositado sobre un sustrato de Pt. Laitinen¹⁰⁸ estudia el comportamiento anódico del Sn y observa que el Sn forma una capa de SnO amorfo no protectora a -0,25V. La pasivación es mayor a mayores concentraciones de H_2SO_4 (>3M). El Sn se disuelve como Sn(II) incluso en la región de pasivación y como Sn(IV) a partir de 1,6 V. La capa de SnO se reduce a -0,4 V.

Las conclusiones a las que se llega tras analizar la información relativa a la electro-deposición de Sn sobre Pt a partir de disoluciones de Sn(II) y Sn(IV) depende del modo de preparación, del potencial y del electrolito. Los autores coinciden en que las especies Sn(0) son estables entre 0 y 0,3 V, pero que las especies Sn(0) se oxidarían a especies de Sn(II) fuertemente adsorbidas sobre el Pt entre 0,3 y 0,6 V y a especies Sn(IV), también adsorbidas, a mayores potenciales. El trabajo de Stirrup¹⁰⁹ revisa toda la literatura referente a las reacciones electroquímicas del estaño en disoluciones electrolíticas acuosas hasta el año 1977. Existe un extenso trabajo en el que se recogen todas estas reacciones. La preparación de electrodos de Pt modificados con Sn por electrodeposición cae en desuso cuando el interés se centra en la síntesis de electrocatalizadores para ánodos de capa fina. No obstante, recientes publicaciones recobran el interés sobre la electrodeposición de Sn en Pt^{110,111}.

1.5.2. Ánodos metal-membrana

En 1980 Takenaka¹¹² patentó un método para preparar ánodos de Pt unidos a la membrana polimérica (Pt-SPE, “*Pt-bonded Solid Polymer Electrode*”) que se aplicarían tanto a electrolizadores como a pilas de combustible¹¹³. El método consiste en la deposición química de los metales activos por difusión de un agente reductor de un lado de la membrana al otro lado, donde se encuentra una sal del metal, generalmente H_2PtCl_6 , formándose depósitos dispersos de Pt (50-200 nm) con buena adherencia sobre la membrana.

Aramata¹¹⁴ adapta el método de deposición química sobre membrana para formulaciones Sn-Pt que electrodeposita sobre una membrana Pt-SPE a partir de una disolución de H_2PtCl_6 y SnCl_4 a 0,24 V, que después trata en agua hirviendo para aumentar la estabilidad del Sn cuando el ánodo se cicla entre 0 y 1,2 V, presumiblemente porque se forman óxidos estables. La actividad en H_2SO_4 0,5 M/MeOH 1M es superior para ánodos de PtSn-SPE y PtSnRu-SPE comparada con los ánodos PtRu-SPE y PtIr-SPE^{114,115}. Méli¹¹⁶ concluye que la actividad de los ánodos PtRu-SPE es superior a la de PtSn-SPE, empleando una sal catiónica de Sn en contacto con el electrodo Pt-SPE y omitiendo el tratamiento en agua a ebullición. Delime¹¹⁷ determina que la proporción atómica Pt:Sn óptima es 4:1 para la electro-reducción de etanol, en electrodos PtSn-SPE obtenidos por impregnación-reducción, electrodepositando Sn a 0,2 V a partir de disoluciones de $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$.

1.5.3. El paso de $\text{Sn}_{\text{ad}}/\text{Pt}$ a las aleaciones Pt_3Sn

Durante 30 años se trabajó sobre catalizadores de Pt modificados con Sn adsorbido. Generalmente, los autores coincidían en que el Sn se encontraba en estado oxidado (v. apartados anteriores). La caracterización por DRX no fue una técnica a usar para determinar la estructura de los depósitos Sn-Pt sobre sustrato metálico o sobre membrana. Varios autores comparan la actividad de los electrodos de Pt modificados con Sn electro-adsorbido con aleaciones másicas PtSn y Pt_3Sn , obtenidas por fusión de

los metales a alta temperatura sin aportar caracterización de la aleación obtenida, reportan fuertes corrientes anódicas que asocian con la disolución de la aleación⁴⁸⁻⁹³.

A principios de los años 90, Haner y Ross¹¹⁸ vuelven a trabajar sobre aleaciones Pt₃Sn. Estudian la electro-oxidación de metanol¹¹⁹ y CO¹²⁰ sobre planos de bajo índice de la aleación Pt₃Sn y sobre Sn adsorbido en monocristales de Pt¹²¹. Sus abundantes trabajos conducen a dos conclusiones: i) la aleación Pt₃Sn no es más activa que el Pt puro en la electro-oxidación de metanol, ii) la aleación Pt₃Sn es mejor catalizador que el PtRu para la electro-oxidación de CO. Acerca de la estabilidad de la aleación Pt₃Sn, no detecta corrientes anódicas tan elevadas como los trabajos anteriores, pero limita la estabilidad de la aleación a 0,5 V, más tarde, ampliaría el límite de estabilidad de la aleación Pt₃Sn a 0,8 V¹²². Las diferencias entre las aleaciones PtRu y Pt₃Sn se resumen en: i) el Ru adsorbe CO y OH, el Sn únicamente OH (mecanismo bifuncional puro), ii) la aleación PtRu sólo oxida H₂ a potenciales en los que el CO es eliminado de la superficie por oxidación a CO₂, por el contrario, en Pt₃Sn la nucleación de OH no compite con el CO y la electro-oxidación de H₂/CO tiene lugar a menores potenciales, iii) y, lo más relevante, postula que sobre los átomos de Pt de la aleación Pt₃Sn se forma CO débilmente adsorbido que se oxida a menores potenciales^{123,124}. La electro-oxidación de especies débilmente adsorbidas a menores potenciales ha sido explicada también en el caso de superficies de Pt saturadas de CO, en la que la debilidad de los enlaces M-CO procede de las repulsiones dipolo-dipolo. No obstante, cabe destacar que estas dos afirmaciones entran en oposición con los estudios por FT-IR que demuestran que las especies CO que se oxidan a potenciales más anódicos son las más fuertemente adsorbidas sobre el Pt, especies CO puente, CO_B¹²⁵. Un enlace metal-carbono fuerte haría un enlace carbono-oxígeno más débil y facilitaría el ataque de un grupo OH_{ads} sobre el CO adsorbido.

Posteriormente, otros trabajos giran en torno a las mismas conclusiones¹²⁶ y en torno a cálculos teóricos que tratan de explicar la buena actividad de la aleación Pt₃Sn en la electrooxidación de CO¹²⁷. Los cálculos teóricos llegan a negar la participación del Sn en la generación de OH¹²⁸, a afirmar que el OH no es el agente oxidante del CO¹²⁹, sino que el papel del Sn, especialmente cuando está por debajo de la primera capa atómica de Pt es la de saturar el Pt con CO, de forma que hay un CO débilmente

adsorbido, CO_w , y atraer moléculas de H_2O que puedan oxidar directamente el CO_w ¹³⁰. La tesis del debilitamiento del enlace M-CO es también discutida por Shubina¹³¹, que afirma que sobre la aleación PtRu también se debilita el enlace M-CO.

El argumento de debilitamiento de los enlaces M-CO es usado por Morimoto¹³² para explicar porqué la formulación PtSnRu es mejor electrocatalizador para el CO que cualquiera de las formulaciones bimetalicas debido a que el Sn mejora la oxidación de CO_w , que se oxida a bajos potenciales, mientras que el Ru favorece la oxidación de CO_L , que se oxida a más altos potenciales.

1.5.4. Ánodos de capa fina

El desarrollo de electrodos de capa fina sobre la membrana polimérica basados en electrocatalizadores de metales activos dispersados en carbón tiene escasamente 20 años¹³³. La mayor diferencia entre los catalizadores M/C usados en pilas PEM con el resto de catalizadores utilizados en la industria de catalizadores es el mayor contenido metálico, ~ 60% en peso de metal, requerido en pilas de combustible, por lo que mantener una elevada dispersión metálica es un gran reto. Los métodos usados para lograr estas elevadas cargas metálicas han sido los de impregnación-reducción (química o por tratamiento térmico en atmósfera controlada) y métodos coloidales. Los primeros conducen generalmente a partículas de mayor tamaño, aglomerados y a catalizadores con una distribución de tamaño de partículas ancha. Los métodos coloidales consisten en lograr una suspensión de partículas metálicas en agua u otro disolvente que después se depositarán sobre el carbón.

Petrow y Allen¹³⁴ patentan un método coloidal basado en complejos de Pt y aniones bisulfito, que sería muy usado por Watanabe¹³⁵ para sintetizar catalizadores PtRu/C. Johnson Matthey¹³⁶ patentaría más tarde un método para obtener catalizadores Pt/C muy parecido al de Petrow y Allen, basado también en complejos bisulfito de Pt y otros métodos más adelante para obtener aleaciones soportadas¹³⁷⁻¹³⁹.

Aricò¹⁴⁰ pone en contacto carbón con disoluciones acuosas de H_2PtCl_6 y un cloruro de Sn a 80 °C que reduce con hidrazina y basifica con NaOH antes de filtrar y secar. Comati¹⁴¹⁻¹⁴⁴ emplea un método similar pero reduciendo con ácido fórmico y sin basificar antes de filtrar y secar. Crabb¹⁴⁵ emplea un método de modificación superficial de un catalizador Pt/C con un compuesto organometálico de Sn. Manzano-Robledo usa un método basado en la reducción de carbonilos de Pt y Sn^{146,147}. Vigier^{148,149} emplea una reducción térmica del soporte impregnado con disoluciones de H_2PtCl_6 y SnCl_2 . Lamy¹⁵⁰ emplea el método de Bönnemann, al igual que otros autores¹⁵¹⁻¹⁵³. Guo¹⁵⁴ prueba catalizadores de Pt soportados en nanotubos de Sn. Se utilizan varias aproximaciones del método de los polioles. El poliol generalmente usado es el etilenglicol¹⁵⁵, aunque también se han publicado síntesis en 1,2-hexadecanediol¹⁵⁶, o por descomposición térmica de una resina de carbón, sales y etilenglicol¹⁵⁷. Kim¹⁵⁸ añade NaBH_4 a pH = 12 para reducir las disoluciones de H_2PtCl_6 y SnCl_2 en contacto con carbón a temperatura ambiente. Lim¹⁵⁹ prueba una síntesis hidrotermal y Godoi¹⁶⁰ emplea una microemulsión.

La caracterización estructural por TEM, XPS, DRX de los catalizadores sintetizados por los métodos indicados en este apartado, indica, no siempre de forma inequívoca, la presencia de distintas fases, básicamente Pt y sus aleaciones con Sn, así como óxidos de estaño, SnO_x .

1.5.5. Catalizadores Sn-Pt desde otros enfoques

Katayama¹⁶¹ emplea la aproximación usada en el recubrimiento de vidrios con SnO_2 para preparar Pt/ SnO_2 y determina por XPS que el estado de oxidación del Sn es (IV) pero que el papel fundamental del Sn así preparado es estabilizar el Pt en su estado Pt(II) y Pt(IV), entendiendo que esas especies de Pt oxidado son más activas en la reacción de electro-oxidación de metanol. La actividad del Rh o Ir soportado en SnO_2 por el mismo método no superan en actividad al Pt¹⁶². Este método es usado en trabajos más recientes¹⁶³ y el estudio por DRX y TEM de las muestras permite concluir que al someter una muestra Pt/ SnO_2 a tratamientos térmicos sucesivos en aire, hidrógeno, aire,

se forma una estructura *core-shell* con SnO_2 recubriendo partículas de Pt_3Sn y de PtSn , en menor proporción cuanto mayor es la temperatura^{164,165}.

En línea con el enfoque de catalizadores de Pt soportados en SnO_2 , Wang¹⁶⁶ publica una preparación de partículas de Sn recubiertas por SnO_x por microemulsión, a partir de la reducción de un complejo de SnCl_4 y 1,10-phenanthrolina con NaBH_4 .

1.5.6. Catalizadores Sn-Pt/C comerciales

La única línea comercial de catalizadores Sn-Pt/C era comercializada por E-TEK. E-TEK pertenecía a De Nora Norte América Inc., hasta que fue adquirida por PEMEAS, que también adquirió la línea de membranas poliméricas de alta temperatura de Celanese AG. PEMEAS fue adquirida por BASF, que junto a otras adquisiciones dio lugar a la nueva división BASF Fuel Cell. Recientemente, BASF decidió parar la producción de catalizadores Sn-Pt/C¹⁶⁷. Esta línea de catalizadores tenían contenidos metálicos entre el 10 y el 40 % en peso y según los datos publicados, la única fase detectada era la aleación estequiométrica Pt_3Sn ¹⁶⁸.

Durante el periodo en el que los catalizadores Sn-Pt/C de E-Tek fueron comercializados, se publicaron cierto número de trabajos que, o bien estudiaban la actividad catalítica en la reacción de electro-oxidación de etanol mediante distintas técnicas, o bien comparaban su estructura con la de otros catalizadores sintetizados en sus laboratorios. Shukla¹⁶⁹ estudia los catalizadores PtRu/C y $\text{Pt}_3\text{Sn/C}$ de E-TEK por DRX y XPS y determina que el Sn ejerce un efecto electrónico sobre el Pt, de forma que las especies oxigenadas están adsorbidas al catalizador $\text{Pt}_3\text{Sn/C}$ de manera mucho más fuerte que en el catalizador PtRu/C , y eso hace que la actividad del catalizador $\text{Pt}_3\text{Sn/C}$ en la reacción de electro-oxidación de metanol sea mucho menor comparada con la del catalizador PtRu/C . Mukerjee¹⁶⁸ compara el catalizador comercial $\text{Pt}_3\text{Sn/C}$ con un catalizador Pt/C de E-Tek sobre el que electrodeposita SnCl_4 a 0,33 V durante 3,75 h. Concluye que el Sn depositado en la superficie no afecta a la configuración electrónica del Pt, como es el caso de la aleación, conservando su actividad de deshidrogenación. Boucher¹⁴⁷ compara la estructura de su catalizador obtenido por

descomposición de carbonilos metálicos con la del comercial ($\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$, 20% en peso de metal), obteniendo un catalizador que presenta partículas metálicas de una única fase de Pt aleada con Sn en proporción atómica 3:1 pero desordenada, es decir, que a pesar de que la fase observada tiene un parámetro de red igual al del catalizador comercial e igual al de la aleación Pt_3Sn , no observan los picos de difracción de rayos X correspondientes a la superred de la aleación ordenada (*superlattice reflections*). Atribuyen a la falta de orden en la fase Pt_3Sn del catalizador sintetizado por la descomposición de carbonilos metálicos una menor capacidad para adsorber CO. Arenz¹⁷⁰ los compara con catalizadores obtenidos por un método de precipitación convencional empleado por Crabb¹⁴⁵ en la electro-oxidación de CO e H_2/CO . Colmati¹⁴² compara la actividad del catalizador $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ de E-TEK con la de los catalizadores obtenidos por su método de reducción con ácido fórmico y concluye que su catalizador es más activo debido a que tiene una proporción de Sn aleado y SnO_x óptima, en comparación con catalizadores Sn-Pt que tienen el Sn mayoritariamente como SnO_2 o como Pt_3Sn . Wang¹⁷¹ determina por DEMS que la relación ácido acético/acetaldehído es mayor en $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ comercial que para PtRu/C comercial, aunque el rendimiento a CO_2 es similar para Pt/C , PtRu/C y $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$, y que a pesar de que los catalizadores bimetálicos mejoran la electro-oxidación de etanol a bajos potenciales, no son capaces de romper el enlace C-C, cosa que el Pt/C sí hace, aunque a potenciales más anódicos^{172,173}. Por el contrario, Colmati¹⁷⁴ encuentra la siguiente secuencia de actividad en la electro-oxidación de CO: $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C} > \text{PtRu}/\text{C} \gg \text{Pt}/\text{C}$; de etanol a temperatura ambiente: $\text{PtRu}/\text{C} \gg \text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C} > \text{Pt}/\text{C}$, y de etanol a alta temperatura (80-90 °C): $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C} > \text{PtRu}/\text{C} \gg \text{Pt}/\text{C}$. La diferencia en la secuencia de actividad es explicada por Colmati por la diferencia en la energía de activación aparente de la oxidación de etanol. La energía de activación aparente de la oxidación de etanol sobre Pt_3Sn es superior a la energía de activación aparente de la oxidación de etanol sobre PtRu en el rango de potencial entre 0 y 1 V, lo que indica una diferencia en el mecanismo de reacción. A bajas temperaturas, la oxidación de CO y especies adsorbidas sobre PtRu está favorecida por la presencia de Ru a través de un mecanismo bifuncional. A altas temperaturas y altas densidades de corriente, la presencia de Sn aleado con el Pt permite la adsorción disociativa del etanol, produciéndose la ruptura del enlace C-C a menores potenciales sobre Pt_3Sn que sobre el Pt puro o PtRu. El mecanismo electrónico en Pt_3Sn prevalece sobre el mecanismo bifuncional del PtRu altas temperaturas.

1.5.7. Complejos entre especies de Pt y Sn

Los apartados anteriores describen la evolución del uso del Sn para modificar la actividad electro-catalítica del Pt policristalino y nano-estructurado y la evolución del conocimiento de la interacción Sn-Pt en las fases aleadas, oxidadas y electro-depositadas. Se ha visto que la química de los compuestos de Pt y de Sn juega un papel importante en la síntesis de catalizadores Sn-Pt, en la asignación de mecanismos de operación de los centros activos y en su estabilidad.

La elaboración del vidrio púrpura se atribuye a Cassius¹⁷⁵, en 1685. El color se debe a la incorporación de nanopartículas de oro obtenidas por reducción química de sus sales mediante la acción de un mineral de Sn disuelto en agua regia. En 1910 Wöhler¹⁷⁶ describe unas reacciones análogas a las que dan lugar al púrpura de Cassius entre disoluciones de Sn(II) y Pt(IV). Concretamente, describe un cambio de color de una disolución amarillenta de PtCl_4^{2-} al rojo oscuro al añadir una disolución de SnCl_2 en HCl. Suponiendo que, al igual que en el caso del oro, el pequeño tamaño de las partículas de Pt le inferiría el color rojo al coloide formado, Wöhler sugiere erróneamente la formación de partículas de Pt(0). Wöhler somete el producto obtenido a distintos tratamientos químicos y bajo determinadas condiciones afirma formarse también un sólido marrón que atribuye tentativamente a la formación de un óxido mixto de fórmula $\text{Pt}_2\text{Sn}_6\text{O}_{10}$. Estas reacciones fueron usadas en métodos colorimétricos para la detección de los metales del grupo del Pt^{177,178}. Éstos métodos analíticos atraen el interés por conocer qué especies Sn-Pt se forman exactamente en disolución y sus estados de oxidación. Meyer¹⁷⁹ será el primero en proponer la existencia de especies catiónicas, $[\text{PtSn}_4\text{Cl}_4]^{4+}$, en las que el estado de oxidación del Pt es cero y el del Sn es 2+. Poco tiempo después comenzará a pensarse en especies aniónicas en las que el Sn se encontraría en estado de oxidación 2+, formando el anión tricloroestannil, SnCl_3^- , y en las que, sin conocerse cuál es el estado de oxidación del Pt, existiría un enlace Sn-Pt¹⁸⁰.

Trabajos posteriores determinarán que los compuestos Sn-Pt son, en realidad, complejos aniónicos. Algunos de ellos corresponden a fórmulas $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ y $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$, en los que el anión tricloroestannil, SnCl_3^- , actúa como ligando donador y

el estado de oxidación del Pt es $2+$ ¹⁸¹⁻¹⁸⁷. También se han aislado complejos en los que el estado de oxidación del Pt es 0, de fórmula $^{188}[\text{Pt}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}]^{4-}$, $^{181}[\text{HPt}(\text{SnCl}_3)_4]^{3-}$ y $^{189}[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)]^{2-}$. La estructura de estos complejos en disolución se ha estudiado por espectroscopia UV-visible¹⁹⁰, pero la mayor parte de estudios estructurales se han realizado sobre los compuestos precipitados al añadir una disolución de un catión voluminoso a una disolución de los complejos Sn-Pt. Los estudios estructurales comprenden diferentes técnicas: n.m.r.¹⁹¹, difracción de rayos X¹⁹² y espectroscopias Raman¹⁹³, FTIR¹⁹⁴⁻¹⁹⁶, Mössbauer de ^{119}Sn ¹⁹⁷ y XPS¹⁹⁸. La determinación de los estados de oxidación de los átomos de Sn y de Pt en estos complejos constituyó un interesante reto para las espectroscopias Mössbauer y XPS. El extenso trabajo de Holt¹⁹⁹ resume la química de los compuestos formados entre el Sn y un metal de transición con un enlace metal-metal entre ellos. El trabajo de Antonov resume el comportamiento del sistema Sn-Pt-Cl en HCl y en H_2SO_4 ¹⁹⁰ y Tarozaité²⁰⁰ introduce en un reciente estudio el efecto del tiempo y la temperatura. Balcerzak²⁰¹ y Shpigun²⁰² resumen la química del SnCl_3^- con todos los metales del grupo del Pt desde un punto de vista analítico. Levy²⁰³ estudiará la descomposición térmica de complejos tipo $[\text{PtMe}_2(\text{Me}_3\text{Sn})\text{X}(\text{diimina})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y observa pérdidas de Sn en forma de SnMe_x a partir de 120 – 140 °C. Por último, el trabajo de Shitova²⁰⁴ trata sobre la formación de una serie de carbonilos de Pt y Sn.

A principios de los años 60, comienza a estudiarse la actividad catalítica de estos complejos Sn-Pt en disolución. Son activos en la hidrogenación homogénea de etileno y acetileno a temperatura ambiente y presión atmosférica, en la carbonilación de compuestos insaturados^{205,206} y en reacciones de hidroformilación^{207,208}. Baronetti²⁰⁹ en 1985 publica un estudio sobre la preparación de catalizadores Sn-Pt/ Al_2O_3 al 0,6 % en peso, por impregnación con una disolución del complejo $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$, usados en la reacción de reformado de nafta²¹⁰. Kireeva²¹¹ hará un estudio similar al de Baronetti pero partiendo de una disolución del complejo $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$. Llorca^{212,213} publicará varios trabajos acerca de la síntesis y actividad de un catalizador basado en la impregnación de un complejo de $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)]^{2-}$ sobre SiO_2 activo en la activación de CO_2 y C_2H_4 .

En 1991 Machida²¹⁴ publica un estudio acerca de la actividad en la electro-oxidación de metanol de electrodos preparados a partir de complejos $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ y $[\text{Pt}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}]^{4-}$ depositados sobre un electrodo de grafito modificado con un organosilano de un cloruro amónico cuaternario y observa que su actividad es muy baja comparada con la del Pt. Boxall²¹⁵ publica la preparación de partículas de PtSn, con formación exclusiva de niigrita, de ~60 nm sobre carbón Vulcan a partir de impregnación con un complejo de $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)]^{2-}$ en CH_2Cl_2 y posterior tratamiento térmico, aunque no estudia su actividad en ninguna reacción. Frelink²¹⁶ prepara un catalizador por impregnación de carbón con un cloro-complejo Pt-Sn con proporción atómica 5:1 en disolución y reducción con formaldehído a temperatura de ebullición, pero su actividad en la reacción de electro-oxidación de metanol resulta menor que la actividad del catalizador de Pt.

La existencia de estas interacciones entre especies disueltas de Sn y Pt y la formación complejos entre especies de Sn(II) y Pt(II) debe ser tomada en cuenta para establecer el estado de oxidación de las especies en disolución antes de una síntesis de catalizadores Pt-Sn. Asimismo, el uso de complejos Pt-Sn como compuestos de partida para síntesis de catalizadores es una ruta que ha sido poco explorada y que podría resultar interesante puesto que en estos complejos se considera la existencia de enlace metal-metal entre los átomos de Pt y Sn.

1.5.8. Otros catalizadores Sn-Pt para reacciones no electroquímicas

La formulación Sn-Pt, además de como electrocatalizador para la oxidación de etanol y otras moléculas orgánicas, ha sido ampliamente usado como catalizador en otras muchas reacciones en la industria petroquímica (reformado de nafta, deshidrogenación)²¹⁷, en la industria de química fina (hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados a sus respectivos alcoholes) por su mayor actividad, estabilidad y resistencia a la formación de coque que la formulación de Pt²¹⁸ y en la oxidación preferencial de CO en fase gas²¹⁹⁻²²¹.

Los catalizadores empleados en este tipo de aplicaciones suelen tener contenidos metálicos de 1-2 % en peso y están soportados en carbón, Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 ²²² y se preparan por impregnación sucesiva del soporte con disoluciones de SnCl_2 seguido de disoluciones de H_2PtCl_6 , co-impregnación de las sales o de complejos Pt(II)-Sn(II) con tratamientos térmicos posteriores en aire y en hidrógeno para activarlos²²³. Otro método ampliamente usado para catalizadores de este tipo son las reacciones superficiales controladas con compuestos organometálicos de Sn sobre catalizadores soportados de Pt. En este método se hace reaccionar un tetraalquilo de Sn con el hidrógeno pre-adsorbido sobre el Pt. Tras descomponerlos en atmósfera de hidrógeno conducen a la formación exclusiva de aleaciones Sn-Pt en Al_2O_3 ²²⁴, SiO_2 ^{224,225} y carbón Vulcan²²⁶.

El SnO_2 , tanto másico como soportado, ha sido también ampliamente usado en sensores de gases, concretamente de CO y etanol²²⁷, como adsorbente de CO²²⁸ y como ánodo dopado con Ir en procesos electrolíticos de purificación de corrientes de agua contaminada con orgánicos, concretamente empleando etanol como molécula modelo, se observó que la oxidación directa a CO_2 se conseguía sobre este material a potenciales $> 1,4 \text{ V}$ ²²⁹.

1.6. Elementos relevantes de la revisión de literatura

El grueso de publicaciones proponen la formulación Sn-Pt como las más activas en la electro-oxidación de etanol en medio ácido, seguido de formulaciones PtRu y PtSnRu. No obstante, las últimas publicaciones ponen de manifiesto un número importante de inconsistencias y de incógnitas sin resolver: bajo qué condiciones es PtSn más activo que PtRu, estabilidad del estaño, qué fase o fases del sistema Sn-Pt es la más activa, cuál es la especie activa, cuál es la composición óptima, cuál es el mejor método de síntesis, qué métodos conducen a qué especies, cuál es la estabilidad de las fases o si éstas se transforman/disuelven^{230,231}. En el origen de los estudios de actividad catalítica en las reacciones de electro-oxidación de moléculas orgánicas (años 60) los catalizadores de formulación PtSn preparados por electrodeposición fueron considerados más activos que los catalizadores PtRu preparados de forma análoga. No

obstante, con el desarrollo de electrodos de capa fina y el paso de la modificación superficial de Pt con Sn ó Ru a los catalizadores dispersados en carbón, se comenzó a destacar la formulación PtRu sobre PtSn. En la disparidad de los resultados publicados acerca de la actividad electro-catalítica de los catalizadores Pt-Sn bien pudiera hayarse una carencia de sistematicidad en la preparación y caracterización estructural.

A diferencia del Ru, el Sn presenta una química complicada: sus disoluciones son inestables con el tiempo y dependen del pH; presenta reacciones de hidrólisis, acompañadas de la precipitación de hidroxocloruros; la oxidación de Sn(II) a Sn(IV) en disolución acuosa es posible bajo ciertas condiciones; las especies de Sn(II) pueden desproporcionarse a especies Sn(0) y Sn(IV); sobre Pt, el Sn puede adsorberse a subpotencial, al igual que el hidrógeno; existen especies volátiles SnCl_x ^{232,233} y reacciones de complejación con algunos compuestos de Pt. Todos estos elementos pueden contribuir significativamente a la variabilidad en los resultados obtenidos respecto a composición, fases y actividad en catalizadores Sn-Pt.

Hay relativamente pocos autores que hayan publicado acerca del efecto de la síntesis sobre la actividad de los catalizadores Sn-Pt. Frelink²¹⁶ destaca las diferencias que pueden existir entre un catalizador de Pt al que se le incorpora Sn por distintos métodos: inmersión en SnO/KOH a 80 °C ó en SnCl_4/HCl , por reducción química de una disolución de H_2PtCl_6 , SnCl_2 y citrato de sodio a ebullición sobre carbón o una disolución de un complejo Pt(II)-Sn(II) con formaldehído. Aunque encuentra diferencias entre los distintos métodos de síntesis, los resultados de actividad catalítica en la reacción de electro-oxidación de metanol no son concluyentes ya que cada método conduce a catalizadores con distinta morfología, cuyo efecto podría camuflar la diferencia de actividad de los distintos centros activos generados por cada ruta de síntesis. Coutanceau²³⁴ compara la actividad en la reacción de electro-oxidación de metanol y etanol de catalizadores Pt-Sn obtenidos mediante los métodos de impregnación-reducción térmica en H_2 y el método coloidal de Bönnemann, destacando éste último como método más potente en términos de control de la relación Pt/Sn y actividad. Götz²³⁵ prepara catalizadores Pt-M/C (M = Sn, W, Mo) por impregnación de un catalizador comercial 10%Pt/C en una mezcla de agua, isopropanol y SnCl_2 y trata el sólido obtenido en inerte a 450 °C, observando que la actividad en la electro-oxidación

de metanol para el catalizador Pt-Sn/C es menor que las de los catalizadores Pt-W/C o Pt-Mo/C.

Es posible que la causa de esto sea que aún no se ha encontrado un método de síntesis óptimo para los catalizadores PtSn. Los métodos empleados para obtener catalizadores para preparar electrodos de capa fina con una dispersión óptima de la fase activa en carbón permiten obtener catalizadores PtRu/C muy reproducibles y que contienen únicamente la fase aleada PtRu. Por el contrario, cuando esos mismos métodos se aplican a la síntesis de catalizadores PtSn/C, el grado de reproducibilidad es muy bajo¹⁵⁷⁻²³¹. Este trabajo está enfocado al estudio de las rutas de síntesis más usadas para obtener catalizadores Sn-Pt soportados en carbón Vulcan.

1.7. Objetivos

Esta memoria recoge los principales resultados obtenidos en nuestra investigación relativa a la síntesis de electro-catalizadores soportados basados en Sn-Pt. La necesidad de esta investigación viene dada por el elevado grado de inconsistencias encontradas en la bibliografía en relación a los electro-catalizadores con formulación Sn-Pt. La gran dispersión de resultados publicados es tal que la modificación del Pt con Sn provoca desde una mejora en la actividad del Pt del orden de 50 veces superior a la del Pt sin modificar, hasta resultados que indicarían que el Sn tiene un efecto negativo sobre la actividad del Pt en estas reacciones. El Sn ha sido usado para modificar la actividad del Pt en reacciones de electro-oxidación de moléculas orgánicas desde mediados de los años 60, simultáneamente con su uso en catalizadores de reacciones de carbonilación, hidroformilación, reformado de nafta, entre otras. Cada rama fue tomando rutas de síntesis distintas, aplicando técnicas de caracterización diferentes y llegando a conclusiones difíciles de correlacionar, ya que las propiedades de los soportes y el contenido de metal de los catalizadores usados en cada reacción son muy distintos, a pesar de incorporar Pt y Sn como fase activa. Por ejemplo, los valores de XPS para los orbitales 3d de las especies de Sn, en el caso de catalizadores usados en reformado de nafta, están referidos al Si ó al Al, mientras que aquellos usados en la

electro-oxidación de etanol se refieren al orbital C 1s. La comparación directa de estos valores puede llevar a conclusiones erróneas.

El objetivo de este trabajo es estudiar la estructura de los catalizadores soportados Sn-Pt obtenidos por los métodos de síntesis más empleados en su preparación: impregnación, microemulsión, método de Bönnerman, método coloidal con bisulfito y reducción en polioles. El estudio de la estructura se basará en los resultados de técnicas de caracterización físico-química como difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de rayos X dispersivos, fluorescencia de rayos X, principalmente, con el fin de obtener información no sólo de la estructura cristalina de las muestras, si no también de la estructura electrónica y los estados de oxidación del Pt y del Sn. La actividad de estos catalizadores en la reacción de electro-oxidación de etanol (REE) en medio ácido será estudiada mediante técnicas voltamperométricas y cronoamperométricas. El capítulo 3 expone los resultados acerca de la síntesis de catalizadores Sn-Pt.

Los capítulos 4 y 5 recogen los resultados obtenidos en la mejora de la formulación Sn-Pt mediante la adición de un tercer metal que ayude en la ruptura del enlace C-C. Este punto es importante, ya que para que un catalizador sea altamente activo en la REE, se requiere que sea tolerante al CO y que logre la ruptura del enlace C-C de manera cuantitativa. El capítulo 4 trata el efecto de la adición de Re a un catalizador Sn-Pt. El capítulo 5 trata el efecto de la adición de Rh a un catalizador Sn-Pt. En ambos casos, se estudian los efectos en la estructura y en la actividad catalítica de la REE de la adición del tercer metal al catalizador Sn-Pt.

Capítulo II: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2. Técnicas experimentales

2.1. Síntesis de catalizadores

La Tabla 1 resume los métodos de síntesis utilizados en la preparación de los catalizadores en los que se centra esta Memoria. Estos métodos de síntesis se eligieron con base en la revisión bibliográfica presentada en el Capítulo I. Los criterios de elección fueron mejor actividad catalítica en la reacción de electro-oxidación de alcoholes y mayor control sobre las propiedades estructurales, tales como el contenido metálico o las fases presentes en el catalizador.

Los catalizadores binarios Sn-Pt se han obtenido mediante diferentes rutas de síntesis. La relación atómica Pt/Sn nominal en todos los casos fue 3:1 y el contenido nominal en metal es del 40 % en peso. Como soporte se ha utilizado en todos los casos Vulcan XC-72R (Cabot), producido por pirólisis de hidrocarburos de cadena corta.

El Capítulo III de esta memoria se centra en los resultados obtenidos para los catalizadores bimetálicos Sn-Pt; los Capítulos IV y V recogen los obtenidos para los catalizadores ternarios Re-Sn-Pt y Rh-Sn-Pt. Las dos series de catalizadores ternarios Re-Sn-Pt y Rh-Sn-Pt se obtienen por modificación de los catalizadores Sn-Pt. A continuación se describen los métodos de síntesis y todas las técnicas experimentales.

Tabla 1. Resumen de las series de muestras Sn-Pt sintetizadas por método de síntesis.

Método	Nomenclatura	Composición nominal				T (°C) síntesis	T (°C) secado	Otras especificaciones
		%M (M = Re, Rh)	%Sn	%Pt	Pt _{at} /Sn _{at}			
Microemulsión	SnPt-MEM	-	6,8	33,2	3	25 °C	90 °C	$\omega = 8$
		-	-	100	∞	25 °C		$\omega = 8$
		-	-	100	∞	25 °C		$\omega = 5$
Coloidal c/ bisulfito	SnPt-Bisulfito	-	6,8	33,2	3	25 °C	90 °C	-
Coloidal c/ organoborano	SnPt-Bonnemann	-	6,8	33,2	3	50 °C	90 °C	-
Reducción en polioles	EG ^A -140	-	6,8	33,2	3	140 °C	90 °C	Sin agua
	EG ^A -190	-			3	190 °C		Sin agua
	EG ^A _{ac} -140	-			3	140 °C		10 %v agua
	EG ^B -190	-			3	190 °C		Sin agua
Impregnación	Sn ^{Imp} _{Fresco}	-	6,8	0	0	90	90 °C	Secado
	Sn ^{Imp} _{O2}	-	6,8	0	0	250 °C		Sn ^{Imp} _{Fresco} + Calcinado
	PtSn ^{Imp} _{Fresco}	-	6,8	33,2	3	90 °C		Secado
	PtSn ^{Imp} _{H2}	-	6,8	33,2	3	300 °C		PtSn ^{Imp} _{Fresco} + tto. en H ₂ /He
	PtSn ^{Imp} _{O2}	-	6,8	33,2	3	250 °C		PtSn ^{Imp} _{Fresco} + Calcinado
	PtSn ^{Imp} _{O2-H2}	-	6,8	33,2	3	250 °C		PtSn ^{Imp} _{Fresco} + Calc + H ₂ /He
	PtSn ^{Lavado} _{O2}	-	6,8	33,2	3	250 °C		PtSn ^{Imp} _{Fresco} + lavado +secado
	PtSn ^{PH} _{O2-H2}	-	6,8	33,2	3	250 °C		PtSn ^{Imp} _{Fresco} + tto. precipitación

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.. Resumen de las series de muestras Sn-Pt sintetizadas por método de síntesis (continuación).

Método	Nomenclatura	Composición nominal				T (°C) síntesis	T (°C) secado	#
		%M (M = Re, Rh)	%Sn	%Pt	Pt _{at} /Sn _{at}			
Impregnación sucesiva	ReSnPt-A	3,0	6,6	32,2	3	300 °C	90 °C	Impregnación sucesiva de PtSn ^{PH} _{O2-H2} con ReCl _{32ac} /HCl
	ReSnPt-B	3,0			3	300 °C		
Impregnación	Rh-Pt/C	20,0	-	20,0	-	300 °C	90 °C	Calcinado + H ₂ /He
Impregnación sucesiva	1%Rh-SnPt	1,0	6,7	32,9	3	300 °C	90 °C	Impregnación sucesiva de PtSn ^{PH} _{O2-H2} con RhCl _{3ac}
	3%Rh-SnPt	3,0	6,6	32,2	3	300 °C	90 °C	

2.1.1. Síntesis de catalizadores Sn-Pt

2.1.1.1. Método de microemulsión

En la síntesis del catalizador PtSn-MEM Se prepararon dos microemulsiones inversas formadas por una fase orgánica apolar de 75 g de isooctano (ReagentPlusTM, > 99 %, Aldrich), 15 g de surfactante Tergitol 15-S-5 (Sigma) y 5 ml de fase polar o disolución acuosa. Los parámetros ω y s/o son 8 y 0,2, respectivamente. El Tergitol 15-S-5 es un surfactante no iónico formado por una mezcla o aducto de alcoholes secundarios etoxilados de fórmula estructural general $C_{12-14}H_{25-29}O[CH_2CH_2O]_5H$. Su peso molecular medio es de $420 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Una microemulsión contiene una disolución acuosa 0,35 mM de Pt 0,8447 g de $H_2PtCl_6\cdot 5H_2O$ (Jonson Matthey, 39,41 % en peso de Pt) y la otra contiene una disolución 0,12 mM de Sn de 0,1070 g de $SnCl_2$ anhidro (Alfa Aesar), fuertemente acidulada con HCl (37 %, PRS, Panreac) para evitar la hidrólisis. Una vez formadas las dos microemulsiones mediante agitación suave, se mezclan en un matraz y se mantiene la agitación durante dos horas. A continuación, se añade hidracina a temperatura ambiente (aunque ha de conservarse a 2 °C), a la microemulsión que resulta de mezclar las otras dos de forma rápida y en exceso. La reducción comienza inmediatamente tras la adición del agente reductor, tomando la microemulsión una coloración oscura debido a la formación de nanopartículas en suspensión. Seguidamente se añaden 0,6 g de carbón Vulcan XC-72R (Cabot) y la mezcla se agita durante 12 horas para que las nanopartículas queden soportadas en el carbón. Pasado ese tiempo, se deja decantar y el sólido se lava y se filtra repetidamente con isopropanol y agua para eliminar el surfactante. El catalizador se seca a 90 °C en estufa durante una noche. El catalizador, PtSn-MEM, tiene un contenido nominal en metal del 40 % en peso y una relación atómica Pt/Sn = 3:1.

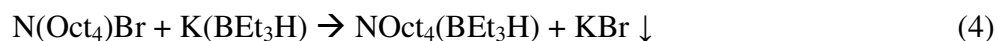
Para estudiar el efecto del parámetro ω se prepararon dos muestras de Pt no soportadas mediante el método de microemulsión inversa variando el volumen de disolución acuosa para $\omega = 8$ y 5. La concentración de la sal de Pt y la relación peso de surfactante/peso de isooctano fueron 0,35 mM y 0,2, respectivamente, en los dos experimentos.

2.1.1.2. Método coloidal con bisulfito

Bajo agitación constante se mezcla una disolución acuosa 0,05 M de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,8447 g) con otra 0,284 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, observándose una decoloración de la disolución, indicativa de la formación del complejo $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$. Se añade una disolución de Na_2CO_3 0,6 M hasta pH 5, produciéndose un desprendimiento de CO_2 . A continuación se añade peróxido de hidrógeno en exceso y otra disolución de NaOH al 5% para mantener pH 5. A esta mezcla se añade una disolución acuosa 0,11 mM de SnCl_2 (0,1070 g), que se acompaña de desprendimiento gaseoso. Al cesar la evolución gaseosa se añade el carbón bajo agitación constante, borboteando a continuación hidrógeno durante una hora. Transcurrido ese tiempo, el producto es filtrado, lavado con abundante agua caliente y secado en estufa a 90 °C durante una noche. El sólido recuperado se etiqueta como PtSn-bisulfito. El contenido metálico nominal es 40 % en peso, con relación atómica Pt/Sn = 3:1.

2.1.1.3. Método coloidal con organoborano o método de Bönnemann

- a) Preparación del agente reductor: el trietilborohidruro de tetraoctilamonio, $\text{N}(\text{Oct})_4[\text{BEt}_3\text{H}]$, se prepara por reacción de $\text{N}(\text{Oct})_4\text{Br}$ y $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ al mezclar ambos reactivos disueltos en THF en concentraciones de 1,2 M. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



La mezcla se mantuvo bajo agitación constante a temperatura ambiente durante 2 h y a continuación se dejó en reposo durante 16 horas a 0 °C, y se filtró el KBr precipitado. La disolución de $\text{N}(\text{Oct})_4[\text{BEt}_3\text{H}]$ en THF se conservó a 0 °C.

- b) Síntesis de los coloides Pt-Sn: en un matraz Schlenk se introducen 0,4561 g de PtCl_2 (Johnson Matthey) y 0,1089 g de SnCl_2 anhidro (Fluka). El matraz

se desgasifica y se pone bajo nitrógeno varias veces para eliminar el oxígeno. A continuación se añaden 100 ml de THF anhidro desoxigenado y purificado por destilación bajo N_2 , en el que se disuelven las sales y se agita durante 30 minutos a 50 °C. Posteriormente, se añade gota a gota el agente reductor, $N(Oct)_4[BEt_3H]$, con un exceso de 8 a 1 sobre la cantidad estequiométrica para reducir el Pt y el Sn y se deja agitando durante 2h. Al poco rato, la coloración parda típica de las disoluciones de $PtCl_2$ en THF se oscurece, lo que indica la reducción del Pt.

- c) Deposición del coloide sobre el soporte: la suspensión obtenida en el paso b) se mantiene bajo agitación durante 16 horas más. A continuación se añade acetona para eliminar el exceso BEt_3 y, posteriormente, la mezcla se adiciona sobre una suspensión de 0,6 g de carbón Vulcan XC-72R en THF bajo fuerte agitación y atmósfera de N_2 . Después de 12 horas se añade una pequeña cantidad de etanol absoluto, se decanta, se filtra a vacío y se lava repetidamente con acetona, isooctano, isopropanol y agua y se deja secar a 90 °C durante una noche en estufa.

2.1.1.4. Método de reducción en poliol o síntesis de los polioles

El etilénglicol (ReagentPlusTM, > 99%, Aldrich), es un poliol de cadena recta que contiene dos átomos de carbono. Su punto de ebullición es 194 °C. La Figura 7 es un esquema del montaje experimental. Las síntesis se llevaron a cabo en un matraz de fondo redondo de tres bocas sumergido en un baño termostatzado. Un borboteador permite desplazar el oxígeno por N₂ y un refrigerante minimiza la pérdida de disolvente durante la síntesis a alta temperatura. La tercera boca se utiliza para la inyección de reactivos.

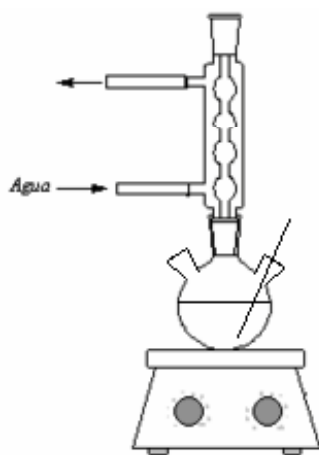


Figura 7. Montaje experimental para la síntesis en poliol.

Se emplean tres metodologías para sintetizar muestras PtSn/C con relación atómica Pt/Sn = 3:1 y un contenido metálico nominal del 40 % en peso:

Metodo A ó método de síntesis en una etapa: 0,8447 g H₂PtCl₆·H₂O (Jonson Matthey, 39,41 % en peso de Pt) y 0,1070 g SnCl₂ anhidro (Alfa Aesar) se disuelven en 50 ml de etilénglicol conteniendo NaOH disuelto en concentración 1 M (~ pH 11). Se borbotea N₂ durante 15 min. para desplazar el oxígeno. A continuación se añade una suspensión sonicada de 0,6 g carbón (Vulcan XC-72R) en etilénglicol, NaOH 1M, bajo atmósfera de N₂ y agitación. El borboteo de N₂ se mantiene durante toda la síntesis para preservar una atmósfera inerte y retirar los productos de reacción. La mezcla se calienta a 10 °C·min⁻¹ hasta 140 °C o hasta ebullición (~190 °C) y se mantiene a esa temperatura durante 1h.

Metodo B ó método de síntesis en una etapa con agua: igual que el método A pero el medio de síntesis es etilenglicol con un 10 % en volumen de agua.

Metodo C ó método de inyección de los precursores en caliente: una suspensión sonicada de 0,6 g de carbón en 30 ml de etilenglicol/NaOH 1M en la que se ha borboteado previamente nitrógeno durante 15 minutos para desplazar el oxígeno. El borboteo de nitrógeno y la agitación se mantienen durante toda la síntesis. La suspensión se calienta a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta ebullición y en ese momento, se añade gota a gota una disolución de 0,8447 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0,1070 g SnCl_2 anhidro en 20 ml de etilenglicol/ NaOH 1M a temperatura ambiente sobre la otra disolución en caliente. Una vez añadida toda la disolución de etilenglicol con las sales, la mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos a ebullición.

En todos los procedimientos la mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se centrifuga para separar el disolvente y se lava repetidamente con isopropanol y agua. Los catalizadores se secan durante una noche a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una estufa. Las muestras se etiquetan como $\text{EG}_{\text{ac}}^{\text{i}}$, refiriéndose el superíndice “i” al método A ó B y el subíndice “ac” indica el uso de agua en el medio de síntesis.

2.1.1.5. Método de impregnación y precipitación hidrolítica

Una disolución de 0,8447 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Jonson Matthey, 39,41 % en peso de Pt) y 0,1070 g de SnCl_2 anhidro (Alfa Aesar), fuertemente acidulada con HCl (37 %, PRS, Panreac) 3 M se pone en contacto con 0,6 g de carbón Vulcan XC-72R en un volumen total de 50 ml por gramo de catalizador. El disolvente se retira por rotoevaporación a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. El sólido obtenido se seca a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un horno durante 12 h y se etiquetó como $\text{PtSn}_{\text{Fresca}}^{\text{Imp}}$. La muestra $\text{PtSn}_{\text{Fresca}}^{\text{Imp}}$ es dividida en alícuotas a las que se somete a distintos tratamientos:

1. Tratamientos térmicos:

- i) a 300 °C en corriente de H₂/He al 10 % en volumen
- ii) a 250 °C en aire
- iii) a 250 °C en aire y posterior tratamiento en H₂ al 10 % en volumen en He a 250 °C.

2. Precipitación hidrolítica con agua:

- i) Separación por centrifugación, seguido de tratamiento térmico en aire a 250 °C durante dos horas.
- ii) Separación por rotoevaporación, seguido de tratamiento térmico en aire a 250 °C durante dos horas y en flujo de H₂/He al 10 % en volumen a 250 °C durante 2 horas.

Todos los calentamientos se hicieron con una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

2.1.2. Síntesis de catalizadores Re-Sn-Pt

El catalizador PtSn^{PH}_{O₂-H₂} se empleó como precursor de los catalizadores ternarios mediante impregnación sucesiva con una disolución ácida de ReCl₃. Se emplearon dos métodos:

- Método A: 1 g de PtSn^{PH}_{O₂-H₂} se impregnó durante 2 h con 50 ml de una disolución acuosa de ReCl₃ 10 mM acidulada con HCl 3M para prevenir la hidrólisis. El agua de la disolución impregnante se retira por rotoevaporación a 70 °C. Después, se seca a 90 °C durante 12 h, se calcina en aire a 300 °C durante 2 h y se activa en 10%v H₂/He durante 2h a 300 °C.
- Método B: 1 g de PtSn^{PH}_{O₂-H₂} se impregnó durante 2 h con 50 ml de una disolución acuosa de ReCl₃ 10 mM acidulada con HCl 3M para prevenir la hidrólisis. El agua de la disolución impregnante se retira por rotoevaporación a 70 °C. El sólido obtenido se lava y se seca

repetidamente por rotoevaporación hasta $\text{pH} > 6$. Después, se seca a 90 °C durante 12 h, se calcina en aire a 300 °C durante 2 h y se activa en 10%v H_2/He durante 2h a 300 °C.

2.1.3. Síntesis de catalizadores Rh-Sn-Pt

Una parte de la muestra $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ fue modificada con distintas cantidades de Rh mediante impregnación sucesiva. Una cantidad de 1 g de $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ fue impregnada durante dos horas con 50 ml de una disolución acuosa de RhCl_3 (41,62 % en peso de Rh, Johnson Matthey) 1,9 mM y 5,7 mM para preparar los precursores de los catalizadores 1%Rh-SnPt y 3%Rh-SnPt, respectivamente. El agua de la disolución impregnante se retira por rotoevaporación a 70 °C. El sólido obtenido se lava y se seca repetidamente por rotoevaporación hasta $\text{pH} > 6$. Después, se seca a 120 °C durante 12 h, se calcina en aire a 300 °C durante 2 h y se activa en 10%v H_2/He durante 2h a 300 °C.

Además, se prepara un catalizador Rh-Pt, sin Sn, con un 40 % en peso de metal y una relación atómica Pt:Rh 1:1 mediante impregnación de 0,6 g de carbón Vulcan XC-72R con 50 ml de una disolución acuosa de H_2PtCl_6 53,7 mM y RhCl_3 53,7 mM. El agua de la disolución impregnante se retira por rotoevaporación a 70 °C. El sólido obtenido se lava y se seca repetidamente por rotoevaporación hasta $\text{pH} > 6$. Después, se seca a 120 °C durante 12 h, se calcina en aire a 300 °C durante 2 h y se activa en 10%v H_2/He durante 2h a 300 °C.

2.2. Reactivos

El agua empleada en las síntesis es agua tipo II suministrada por un equipo Elix 10 de la casa Millipore Corp.

Los reactivos se detallan a continuación:

- Carbón Vulcan XC-72R suministrado por Cabot.
- Hidróxido sódico 98 %, etanol absoluto 99.5 %, peróxido de hidrógeno 33 % v/v y ácido sulfúrico 98 % suministrados por Panreac.
- Metasulfito sódico 99 %, trietilborohidruro potásico 1 M en THF, bromuro de tetraoctil amonio 98 %, tetrahidrofurano (THF) 99%, ácido perclórico 70 % y Nafion® al 5% en agua y mezcla de alcoholes, isooctano ReagentPlus™ (> 99 %), Tergitol 15-S-5, etilenglicol ReagentPlus™ (> 99 %) e hidracina en agua al 35% en peso, suministrados por Aldrich.
- Carbonato sódico 99.5 % e isopropanol suministrados por Fluka.
- Ácido hexecloroplatínico del 39.86 % en peso de Pt y tricloruro de Rh del 41,62 % en peso de Rh, suministrados por Johnson Matthey.
- Cloruro de platino (II) anhidro con 73 % en Pt y cloruro de estaño (II) dihidratado suministrados por Alfa-Aesar.
- Acetona 99.8 % suministrado por Scharlau.
- Pasta de γ -Al₂O₃ 0,05 μ m y tela de lija, suministrados por Buehler.
- Los gases de alta pureza empleados en las diferentes técnicas de caracterización (10 % en volumen H₂/He, C = N47) fueron suministrados por Air Liquide.

2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es un método analítico que permite estudiar la estructura de los componentes cristalinos presentes en las muestras con cierto grado de periodicidad en la disposición tridimensional de sus átomos, iones o moléculas constituyentes. Se ha de emplear para ello una radiación con un tamaño de longitud de onda comparable a la distancia interatómica del enlace atómico²³⁶. Es una técnica especialmente útil en el seguimiento de cambios estructurales, la identificación y la medida de tamaño de partícula de las fases cristalinas en un material.

Fundamento. La espectrometría por rayos X consiste en irradiar la muestra a analizar con rayos X monocromáticos emitidos, bien por tubos de Mo ($\lambda = 0,709 \text{ \AA}$) ó Cu ($\lambda = 1,5 \text{ \AA}$), de forma que el material dispersa los haces de radiación según diferentes ángulos correspondientes a cada una de las distintas distancias interatómicas presentes, obedeciendo la ley de Bragg²³⁷.

La Figura 8 ilustra cómo los haces de rayos X interaccionan con la materia y son reemitidos en todas direcciones. Sólo cuando los haces de rayos X inciden sobre los átomos de un cristal con un ángulo de incidencia θ , cumpliendo la ley de Bragg, se generan unas interferencias constructivas, dando lugar al fenómeno de difracción. La ley de Bragg indica que la condición de difracción es que la diferencia de recorrido de dos haces de rayos X debe ser múltiplo de la longitud de onda de la radiación incidente²³⁸:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (5)$$

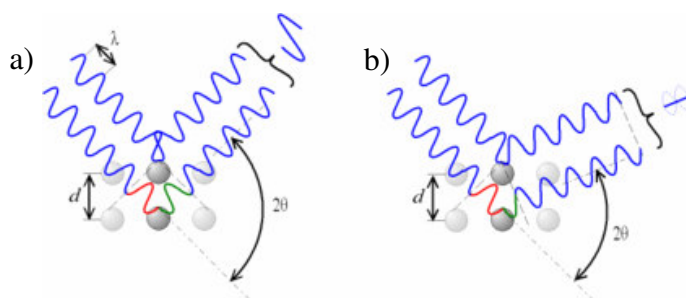


Figura 8. Interacción de un haz de rayos X con un cristal: a) formación de una interferencia constructiva cuando se cumple la ley de Bragg y b) formación de una interferencia destructiva cuando no se cumple la ley de Bragg.

El difractograma de rayos X presentará un pico en aquellas posiciones del haz para los que las interferencias sean constructivas. Estos resultados dependen tanto de la longitud de onda y del ángulo de incidencia, como de la regularidad y distancia entre los diferentes planos que definen la red cristalina.

Los catalizadores heterogéneos suelen consistir en fases microcristalinas, siendo necesario recurrir a la técnica de difracción por el método convencional de polvo. El tamaño medio de los cristales (d) presentes en una muestra en polvo se relaciona con la anchura a mitad de altura (B) de los picos de difracción por medio de la ecuación de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

donde:

K : factor de forma del cristal (0,7-1,7, normalmente, 0,9 nm)

λ : longitud de onda de la radiación empleada (Cu- $K_{\alpha 1}$ = 0,15418 nm)

B : anchura del pico a la mitad de la altura (rad)

θ : posición angular del máximo del pico de difracción (rad)

d : tamaño promedio del cristal (nm).

De acuerdo con esta expresión, el tamaño medio de los cristales presentes en la muestra puede ser relacionado únicamente con el ancho de los picos de difracción. A medida que crece el tamaño medio de los cristales, disminuye la extensión angular del pico. No obstante, otros factores como la desalineación del difractómetro, una fuente de rayos X no monocromática o la no idealidad de los cristales (tensiones y deformaciones cristalinas), contribuyen a este ensanchamiento.

En la práctica, se realiza la corrección del ensanchamiento instrumental mediante la obtención del difractograma de un material altamente cristalino de referencia, habitualmente un monocristal de SiO₂. La anchura corregida (B_C) se deduce de la diferencia cuadrática entre la anchura observada (B_O) y la de referencia (B_R) según:

$$B_C^2 = B_O^2 - B_R^2 \quad (7)$$

Los límites de esta técnica para calcular el tamaño medio de partícula son entre 500 nm y 1 nm aproximadamente. El límite inferior es crítico puesto que los picos se deforman sustancialmente cuando los cristales son muy pequeños, siendo la relación señal-ruido la que determina el límite de dicha detección inferior.

La altura de la muestra debe ser controlada, ya que cambios en la altura de la muestra pueden dar lugar a un desplazamiento en la posición de los picos en el difractograma. Para evitarlo se puede utilizar un estándar interno que permita corregirlo. El estándar empleado es un material muy cristalino y estable cuyo patrón de difracción es perfectamente conocido. Normalmente se elige el pico más intenso del patrón y se comprueba que su posición en el difractograma corresponde exactamente a la posición teórica. Uno de los estándares 2θ más usados es el silicio.

El parámetro de red hace referencia a la distancia constante entre las celdas unitarias en una estructura cristalina. Las estructuras o redes en tres dimensiones generalmente tienen tres parámetros de red, a , b y c . En el caso especial de las redes cúbicas, todos los parámetros son iguales, con lo cual sólo se habla de un parámetro de red, a . El parámetro de red se obtiene aplicando la ecuación de la distancia interplanar a todos los picos de difracción. Dichas ecuaciones expresan la distancia interplanar como una función de los parámetros de red y de los índices de Miller de cada plano. Para una estructura cúbica, la ecuación se puede ordenar de forma que la suma de los cuadrados de los índices de Miller sea inversamente proporcional al cuadrado de la distancia interplanar:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (8)$$

Metodología. Las muestras se analizaron según la metodología convencional en forma de polvo fino. Las muestras son compactadas sobre un soporte de acero de forma que la superficie en la que incide el haz de rayos X sea lo más lisa y homogénea posible para evitar extinciones adicionales a las cristalográficas. Los cristales están orientados al azar en todas las direcciones posibles, de forma que, para cada dirección incidente de rayos X un número significativo de cristales cumplan la ley de Bragg y puedan difractar los rayos X incidentes. El equipo empleado fue un difractómetro vertical SEIFERT 3000P de geometría Bragg-Brentano equipado con un monocromador de grafito que utiliza la radiación Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm, valor promedio entre $\lambda_{Cu-K_{\alpha 1}} = 0,15060$ nm y $\lambda_{Cu-K_{\alpha 2}} = 0,154443$ nm) como fuente de rayos X, dispone de una rendija automática y un filtro de níquel. Las condiciones de trabajo fueron 40 kV y 40 mA. Los difractogramas se registraron en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 20° y 90° , con un tiempo de acumulación de 20 s y un tamaño de paso de $0,04^\circ$. Los datos se analizaron usando el programa RayfleX (versión 2.25).

En algunas ocasiones se usó un portamuestras de fondo cero, que permiten el análisis de pequeñas cantidades de muestra que se fijan al cristal con una fina capa de silicona sin tener interferencia del material del portamuestras. Los portamuestras de fondo cero están hechos a partir de un monocristal de silicio cortado en una dirección no cristalográfica para que el material del portamuestra no genere rayos X difractados.

Algunas muestras fueron analizadas con un difractómetro de rayos X policristal X'Pert Pro PANalytical y los difractogramas analizados con el programa informático X'Pert HighScore Plus versión 2.2a (2.2.1.) que trabaja a 40 mA y 45 kV. Los difractogramas se registraron en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 20° y 90° , con un tiempo de acumulación de 20 s y un tamaño de paso de $0,04^\circ$.

La identificación de las fases cristalinas se llevó a cabo por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos de difracción publicadas por la sección JCPDS (*Joint Comité on Powder Difracción Spectroscopy*) de la ASTM (*American Society for Testing and Materials*), actualmente conocida como ICDD (*Internacional Center for difracción Data*).

2.4. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)

La TXRF es una técnica microanalítica, dentro de cuyas aplicaciones se encuentra el análisis de aleaciones, catalizadores, cerámicas y nuevos materiales, siendo capaz de analizar cualitativa y cuantitativamente elementos comprendidos entre Si ($Z = 14$) y U ($Z = 92$), tanto a niveles mayoritarios (% en peso) como de elementos traza (ppb), dentro de un rango dinámico de 1:100.000²³⁹. La técnica permite identificar los elementos presentes (análisis cualitativo). Empleando un patrón de concentración conocida disuelta junto a la muestra, es posible obtener la cuantificación de dichos elementos (análisis cuantitativo).

Fundamento. Esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generadas por la excitación de los electrones de capas electrónicas internas de los átomos debido a la irradiación de la muestra mediante un haz procedente de una fuente de rayos X.

Los átomos presentes en la muestra analizada son excitados de modo que los electrones de las capas internas son arrancados o promocionados a niveles de energía superiores. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos electrónicos que quedan libres, de modo que la energía asociada a dichas transiciones se re-emite en forma de fotones de rayos X. A estas emisiones se las conoce como emisiones de fluorescencia o radiación secundaria y presentan unas energías características del átomo que las generan y una intensidad que dependen directamente de la concentración de dicho átomo en la muestra. El resultado es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes. Analizando la posición de los máximos de intensidad en

el espectro de rayos X emitidos, se puede identificar los elementos presentes por comparación con una base de datos.

Es una técnica microanalítica: las cantidades de muestra necesarias para realizar un análisis cualitativo o de proporciones másicas se encuentra en el orden de los microlitos para líquidos y de los microgramos para los sólidos. Para un análisis cuantitativo convencional es necesaria una cantidad mínima de 1 ml de muestra líquida y 10 mg de muestra sólida.

Metodología. Los análisis de TXRF fueron llevados a cabo en un espectrómetro Rich & Seifert EXTRA-II, equipado con una fuente de rayos X con ánodos de Mo y W, detector de Si(Li) con área activa de 80 mm² y una resolución de 157 eV a 5,9 keV (Mn K_α). El equipo dispone de un sistema de procesamiento electrónico para su posterior tratamiento informático.

El análisis cualitativo del catalizador sólido requiere molienda y suspensión en agua de la muestra. El análisis cuantitativo requiere la digestión ácida de la muestra.

Las muestras son digeridas en un digestor de microondas de alta presión ETHOS SEL (Milestone) en una mezcla ácida HNO₃:HCl:H₂O₂ 1:3:1. Al digestado se le añade un compuesto de silicio que servirá de patrón interno para realizar un análisis cuantitativo convencional. El residuo de la digestión, es decir, lo que no se ha logrado digerir, es sometido asimismo a un análisis semicuantitativo para comprobar que se ha conseguido extraer todo el metal que contenía el catalizador.

2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión es un equipo que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Esta técnica permite obtener imágenes a escala nanométrica de la muestra, siendo empleada en la determinación directa de formas, distribución de tamaños de partícula y

localización de fases específicas, como es el caso de partículas metálicas sobre sustratos amorfos o policristalinos.

Fundamento. En un microscopio electrónico de transmisión se induce la interacción de la muestra con un grosor menor de 0,5 μm de espesor, en condiciones de alto vacío, con un haz de electrones de alta energía producidos por una fuente de electrones. Hay dos tipos de fuentes de electrones, las de emisión termoiónica (filamentos de W o LaB_6) y las de emisión de campo (FEG). Las fuentes de emisión de campo son las más recientes y presentan una mayor intensidad de haz y una mayor resolución. Los electrones emitidos son acelerados mediante un potencial eléctrico de 200 – 400 kV con lo que adquieren una gran energía cinética. Cuando el material es alcanzado por el haz de electrones, tienen lugar procesos elásticos donde los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía, e inelásticos en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La interacción de los electrones con los campos magnéticos hace posible que los electrones puedan ser manipulados por medio de electroimanes o lentes magnéticas. Se encuentran tres conjuntos de lentes:

- lentes condensadoras: para acondicionar el haz de electrones por encima de la muestra
- lente objetivo: para enfocar el plano de la imagen en modo imagen o el plano de difracción en modo de difracción de electrones
- las lentes proyectoras: para conducir el haz hasta el dispositivo de visualización (pantalla fluorescente, película fotográfica o cámara digital CCD).

Además de los elementos citados, existen otro tipo de bobinas deflectoras y astigmadoras para inclinar y desplazar el haz y para realizar correcciones de astigmatismo en el haz de electrones, respectivamente²⁴⁰.

Cuando los electrones atraviesan la muestra, pasan a través de la muestra sin ninguna interacción (haz directo) o son dispersados por la muestra, de forma equivalente a lo que ocurre en la difracción de rayos X. Estos haces difractados contienen información de la estructura de la muestra y son recombinados por las lentes

proyectoras para formar la imagen. A bajos aumentos el contraste de la imagen se debe principalmente a la densidad de la muestra. A mayores aumentos, lo que se observa es el contraste de fase de los haces de electrones originado por la interacción de los haces de electrones con la estructura cristalina o amorfa de la muestra. El contraste de fase da lugar a un patrón de interferencia que se asocia directamente con las distancias interplanares de las partículas cristalinas iluminadas.

En las interacciones inelásticas, se transfiere energía del electrón incidente a la muestra. Esta transferencia generará diferentes señales, como rayos X, electrones Auger y electrones secundarios, entre otras, que son aprovechadas por las microscopías analíticas como la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X ("*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*", EDS) o la espectroscopia electrónica de pérdida de energía ("*Electron Energy Loss Spectroscopy*", EELS). Los electrones incidentes pueden arrancar electrones de las capas internas de los átomos de la muestra. Los electrones de las capas externas ocupan los huecos libres y liberan el exceso de energía en forma de rayos X. La energía e intensidad de los rayos X emitidos son características de cada átomo. Así se produce la radiación empleada en la espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS). Por comparación del espectro de rayos X dispersivos con una base de datos se puede identificar la composición atómica de la muestra. Los picos identificados pueden integrarse y mediante factores tabulados para cada elemento obtener relaciones atómicas. El detector es típicamente de Si dopado con Li refrigerado con N₂ líquido.

La técnica EELS consiste en analizar la energía de los electrones incidentes que han atravesado la muestra. A consecuencia de las interacciones inelásticas con los átomos de la muestra los electrones habrán sufrido pérdidas de energía respecto a los electrones transmitidos y en el espectro aparecerá una población de electrones con menor energía. La pérdida de energía de cada población de electrones que aparece en un espectro EELS corresponderá con la transición electrónica que haya inducido en los electrones de los átomos de la muestra. La Figura 9 muestra un espectro EELS de una muestra de carbón. Se observan tres regiones:

- Pico de pérdida cero (*Zero loss peak, ZLP*): corresponde a la población de electrones transmitido, que no han interactuado con la muestra. Sirve para

calibrar la escala de energías, calcular el espesor de la muestra y calcular la máxima resolución energética del espectro a partir de la anchura a mitad de altura de este pico. El tiempo de adquisición en esta zona es < 1 s.

- **Plasmón:** corresponde a transiciones e ionizaciones de electrones de los niveles energéticos más externos de los átomos de la muestra. El rango de pérdidas de energía es entre 1 y 50 eV y el tiempo de adquisición es de varios segundos.
- **Ionizaciones internas:** corresponde a transiciones e ionizaciones de electrones de los niveles energéticos más internos de los átomos de la muestra. Estos electrones tienen energías > 50 eV y el tiempo de adquisición suele ser > 10 s. En la Figura 11 se observa un aumento en la intensidad de la línea base asociada al aumento del tiempo de adquisición y la ionización K del carbón.

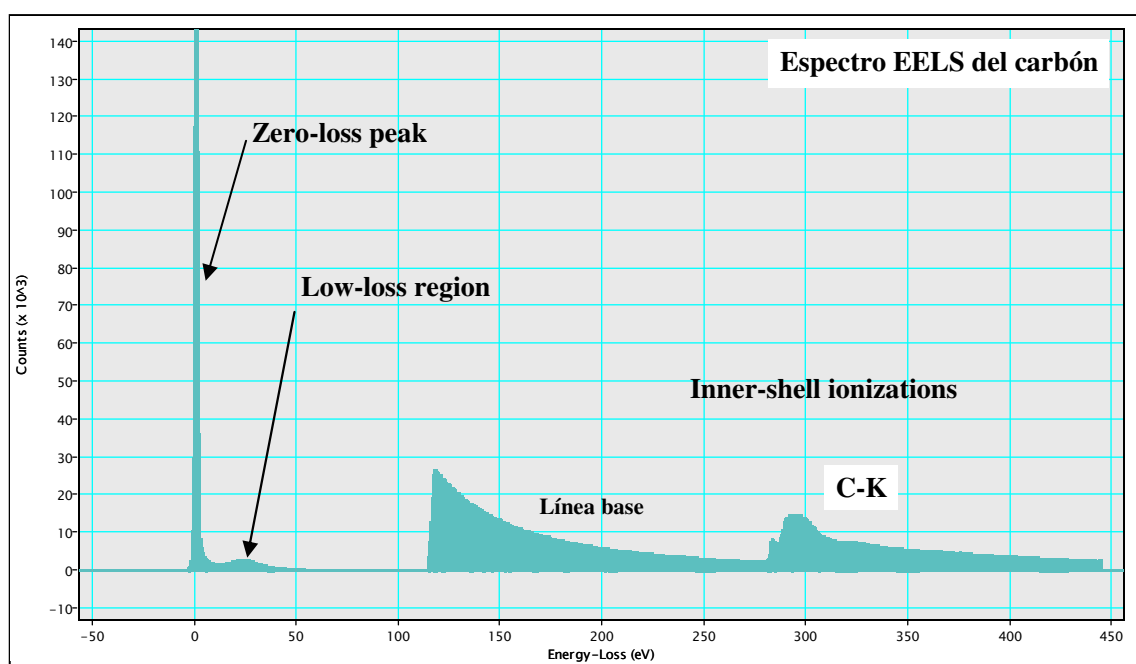


Figura 9. Espectro EELS del carbón, indicando las regiones típicas del espectro.

Un microscopio electrónico de transmisión puede ser configurado para operar en distintos modos, dependiendo de las condiciones en las que se proyecta el haz de electrones sobre la muestra. Así, si el haz se proyecta en forma de un haz paralelo, se trabaja en modo transmisión para obtener imágenes de alta resolución (*“High Resolution Transmission Electron Microscopy”*, HR-TEM) o un patrón de difracción de

electrones. Si el haz de electrones se converge y se proyecta sobre la muestra, éste puede usarse a modo de sonda. La posición de la sonda puede controlarse mediante unas bobinas deflectoras para barrer la región de interés de la muestra y registrar distintas señales. Este modo se conoce como microscopía electrónica de transmisión de barrido (*“Scanning Transmission Electron Microscopy”*, STEM).

En el modo STEM la imagen se puede formar principalmente mediante dos detectores. El detector de campo claro es circular y recoge los electrones del haz transmitido y los electrones de los haces difractados, es decir electrones dispersados a bajo ángulo, entre 0 y 5 mrad; el detector anular de campo oscuro (*“Annular Dark Field”*, ADF) recoge los electrones dispersados a alto ángulo, entre el ángulo de detección interior (5 – 180 mrad) y el ángulo de detección exterior (>100 mrad). En el caso del detector de campo claro, el contraste depende del espesor de la muestra y, dependiendo de la configuración de las lentes proyectoras, se observa también contraste de fase. En las imágenes de campo claro, las zonas más densas son oscuras y las menos densas más claras. En las imágenes de campo oscuro el contraste se invierte. El contraste en las imágenes tomadas con el detector anular de campo oscuro depende del contraste de fase, del espesor de la muestra y del número atómico, dependiendo de la configuración de las lentes proyectoras. Cuando el ángulo de detección interior es > 50 mrad, el contraste depende fundamentalmente del número atómico, $I;Z^2$. En este caso, son imágenes tomadas con el detector anular de campo oscuro a alto ángulo (*“High Angle Annular Dark Field”*, HAADF).

Los términos campo oscuro y campo claro se usan tanto en modo STEM como en modo TEM, pero son cosas distintas. Anteriormente se ha descrito el significado de estos términos en modo STEM. En modo TEM se usa la apertura de objetivo para seleccionar qué haces de electrones se usan para formar los electrones: en el caso de imágenes de campo claro sólo se usa el haz directo o haz transmitido, mientras que en las imágenes de campo oscuro sólo se utiliza un haz difractado para formar la imagen.

Metodología. Los materiales se estudiaron con un microscopio electrónico JEOL modelo JEM-2100J. Este equipo tiene una fuente de 200 kV, una resolución estructural de 0,17 nm y un tamaño mínimo de sonda de 0,2 nm en modo STEM. El microscopio

está dotado de un espectrómetro de energías dispersivas de rayos X (EDS) INCAX-Sight de *Oxford Instruments* controlado por el paquete informático INCAEnergyTEM v. 4.11.

Las muestras a analizar fueron dispersadas en etanol y sonicadas durante 15 minutos. Posteriormente, una gota de esta suspensión se coloca en una rejilla de cobre, que consta de una base polimérica en forma de malla irregular recubierta de carbón (Lacey carbon, mesh 200) y se monta en un brazo portamuestras.

Las medidas de EELS fueron realizadas en un microscopio FEI Tecnai 200STEM-FEG con monocromador y un filtro de energía de electrones Gatan, en el *Nacional Centre for High Resolution Electron Microscopy* (Delft, Holanda).

2.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de espectroscopia electrónica de análisis químico (ESCA) que se emplea para determinar la composición superficial de la muestra, el estado de oxidación de los átomos y su entorno químico en la muestra. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, descubierto por H. R. Hertz en 1887 y explicado por Einstein en 1905, que consiste en la emisión de electrones de un sólido al ser irradiado con fotones de rayos X. La energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con su energía de ligadura, y la energía de ligadura es característica de los elementos presentes en la muestra y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos²⁴¹. En 1957 K. Siegbahn publica el primer espectro XPS de alta resolución²⁴². Dos años después, Hewlett-Packard, en cooperación con K. Siegbahn, fabrica el primer espectrómetro XPS monocromático. K. Siegbahn recibió el premio Nobel por su trabajo en el desarrollo de la técnica XPS.

Fundamento. La radiación empleada para la fotoexcitación de los electrones de niveles internos requiere fotones con energía típica de rayos X, ha de ser monocromática y de energía conocida. En la espectroscopia XPS los fotones de rayos X

procedentes de la fuente de excitación transfieren su energía a electrones de niveles internos de los átomos sobre los que incide, que son arrancados fuera del átomo. Un detector hemiesférico detecta los electrones emitidos y registra su energía para obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La radiación excitante puede penetrar en la materia de 1 a 10 μm , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones inelásticas. Solamente los electrones que poseen recorridos libres entre 0,5 y 4 nm llegan al detector, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, proporcionando información química de las últimas capas atómicas de la muestra.

La energía de ligadura de los electrones emitidos puede calcularse por diferencia entre la energía de los fotones de rayos X incidentes y la energía cinética de los electrones emitidos, corregido por dos parámetros:

$$BE = h \cdot \nu - E_c - \phi_s - C$$

donde:

- BE es la energía de ligadura del electrón emitido,
- $h \cdot \nu$ es la energía del fotón incidente (normalmente Mg- $K_\alpha = 1253,6$ eV ó Al- $K_\alpha = 1486,6$ eV),
- E_c es la energía cinética del electrón emitido,
- ϕ_s representa la función de trabajo del espectrómetro, que es la energía promedio perdida en el espectrómetro durante la medición; es pequeña y casi constante, y
- C representa el efecto de carga.

Como consecuencia de la emisión de fotoelectrones, la muestra se va cargando positivamente durante la medida. En muestras conductoras el efecto se minimiza a través de la conexión a tierra del portamuestras, pero en muestras aislantes el efecto se maximiza, al no poder recuperar la neutralidad a través de la conexión a tierra. El resultado es que los electrones se ven atraídos por el potencial positivo de la muestra, los picos del espectro se desplazan hacia una energía de enlace mayor y su energía

cinética se reduce en un valor C denominado efecto de carga. Usualmente, para subsanar este problema, se requiere la utilización de algún patrón interno para calibrar la energía de ligadura (BE), y es usual emplear el pico C1s (BE = 284,6 eV) con este fin. El carbón está presente en los electro-catalizadores porque se usa carbón como soporte.

La energía de ligadura de los electrones en los niveles internos es característica de cada átomo, por lo tanto esta técnica sirve para identificar especies atómicas existentes en la superficie de un material sólido, exceptuando los átomos de hidrógeno y de helio.

La energía de ligadura del electrón emitido de un orbital concreto depende principalmente del número atómico, y, en segundo lugar, del estado de oxidación y del número de coordinación del elemento. De un modo más general, la energía de ligadura depende de la densidad electrónica del elemento en un compuesto determinado. El desplazamiento de la energía de ligadura de los electrones en un nivel respecto al valor de la energía de ligadura de un material de referencia debido a estas interacciones se conoce como “desplazamiento químico”. Existen tablas donde se recogen valores de energías de ligadura encontradas para todos los elementos formando parte de distintos compuestos²⁴³.

La intensidad y el área bajo el espectro fotoelectrónico son directamente proporcionales al número de átomos de cada elemento. El factor de proporcionalidad recibe el nombre de factor de sensibilidad, S . El factor de sensibilidad depende tanto de factores instrumentales como de la sección eficaz de los niveles electrónicos típicos de cada elemento.

Metodología. El equipo utilizado es un espectrómetro VG ESCALAB 200R provisto de un analizador de electrones semiesférico, cinco detectores tipo channeltron y una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo Mg (K_{α} = 1253,6 eV) / Al (K_{α} = 1486,6 eV), que opera a 12 kV y 10 mA. La presión de trabajo en la cámara de análisis es inferior a $5 \cdot 10^{-9}$ Torr. Los catalizadores, en forma de polvo se colocan en un portamuestras de acero inoxidable con un hueco con forma de cilindro (8 mm de diámetro y 1 mm de altura), y son compactadas con un disco de teflón o polietileno para

proporcionar una superficie plana y homogénea. Esto maximiza la relación señal/ruido y evita el arrastre del material en la etapa de desgasificación. En el paso siguiente, el portamuestras se introduce en la cámara de pretratamiento, donde la muestra es desgasificada hasta alcanzar un vacío próximo a 10^{-6} Torr y, por último, se transfiere a la cámara de análisis.

El registro de espectros fue realizado con una energía de paso de 50 eV, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido dependiendo de las intensidades de los picos. El nivel C1s es utilizado como patrón de referencia de los desplazamientos en la escala de energías de ligadura del espectro para corregir el efecto de carga. La precisión de las líneas espectrales es de $\pm 0,2$ eV.

Los picos observados en los espectros XPS se deconvolucionan en varias componentes, según se detecten contribuciones de distintas especies. Cada componente se ajusta a la curva experimental, con una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas en proporciones variables, mediante el programa informático de tratamiento de espectros XPSPEAK 4.0, escogiendo el mejor ajuste por minimización de residuos χ^2 .

La determinación cuantitativa de la composición atómica superficial se obtuvo mediante la aplicación de los factores de sensibilidad atómica publicados por Wagner²⁴⁴, aunque existe otra tabla publicada por Scofield con valores de factores de sensibilidad ligeramente distintos²⁴⁵.

2.7. Análisis termogravimétrico (TG/DTG)

Fundamento. Esta técnica termoanalítica consiste en la medida continua de la ganancia o pérdida de peso de un compuesto en una atmósfera determinada en función de la temperatura, suministrando información acerca de la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, así como de los intermedios y la composición del residuo que queda al final del proceso. La instrumentación necesaria es una balanza

electrónica, un horno y un sistema de introducción de gases. Es posible aplicar esta técnica en la descomposición de precursores metálicos depositados en un soporte para determinar la temperatura de tratamiento más apropiada.

Un termograma representa la variación del peso, normalmente en porcentaje, con respecto al tiempo (TG), mientras que su derivada (DTG) presenta una serie de picos que corresponden con los puntos de inflexión del TG, proporcionando información sobre la temperatura donde la velocidad de pérdida másica es máxima. En ocasiones, la derivada de la curva termogravimétrica puede poner en evidencia la existencia de dos procesos distintos contribuyendo a una pérdida de masa. En este caso se observarán dos picos superpuestos en la derivada de la curva termogravimétrica^{246,247}.

Metodología. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en una balanza Mettler Toledo, TGA/SDTA 851e, de diseño horizontal de resolución de 1 µg. Dispone de un microhorno cilíndrico que permite alcanzar temperaturas de hasta 1100 °C en 5 minutos, con una precisión a máxima temperatura de $\pm 0,25$ °C. La muestra, en una cantidad aproximada de 10 mg, se introduce en un crisol de alúmina. Los análisis se realizan con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, incrementando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, bajo flujo de nitrógeno ($200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), O_2/N_2 ($100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1} / 25\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) y H_2/N_2 ($25\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2 / 25\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

2.8. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son un conjunto de técnicas orientadas al estudio de las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de un electrodo. El estudio de los procesos electroquímicos requiere la medida del potencial de electrodo y la intensidad de corriente que llega o sale del electrodo como resultado de los procesos electroquímicos que ocurren en su superficie.

Las medidas electroquímicas se llevan a cabo en celdas de tres electrodos controlados por potenciostatos. Los potenciostatos son dispositivos electrónicos que funcionan manteniendo el potencial del electrodo de trabajo en un valor determinado respecto a un electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar o contraelectrodo. El primer potenciostato fue construido por A. Hickling en 1942²⁴⁸.

2.8.1. Voltamperometría Cíclica

Fundamento. Consiste en aplicar al electrodo de trabajo una onda triangular de potencial que realiza un barrido entre dos valores o potenciales de inversión, registrándose simultáneamente la corriente que circula por el electrodo de trabajo. Los límites de potencial en disoluciones acuosas son aquellos donde comienzan las reacciones de descarga de H_2 y O_2 . El potencial final del barrido no tiene porqué coincidir necesariamente con el valor inicial. El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y el ciclo de potencial se repite las veces que sea necesario. La representación de la densidad de corriente obtenida en el electrodo de trabajo respecto al barrido de potencial se denomina voltamperograma. La Figura 10 muestra la onda triangular de potencial y un voltamperograma cíclico. La rama anódica es la parte del voltamperograma registrada cuando el potencial se incrementa hacia valores más

anódicos y la rama catódica cuando el potencial se barre en el sentido catódico. El potencial de electrodo se representa en el eje X, mientras que en el eje Y se puede representar la intensidad de corriente, I , o la densidad de corriente, i . La densidad de corriente es I normalizada por un valor de área, bien el área geométrica del electrodo o el área de platino expuesto al electrolito. Las corrientes eléctricas registradas en un voltamperograma pueden deberse a procesos faradaicos o estar asociadas a procesos de carga y descarga de la doble capa eléctrica en la superficie del electrodo. Los procesos faradaicos son aquellos gobernados por la ley de Faraday, que establece que la extensión de una reacción química en un electrodo es proporcional a la intensidad de corriente.^{249,250}

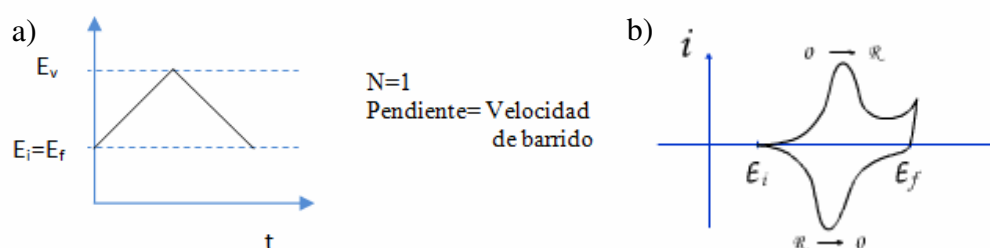


Figura 10. Onda triangular de potencial aplicado al electrodo de trabajo (a) y voltamperograma cíclico resultante (b). N = número de ciclos.

El barrido de potencial se puede realizar a distintas velocidades, cubriendo diferentes intervalos de potencial. La elección de estas variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema, y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga. En consecuencia, este método es útil para estudiar procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodeorción que ocurren en la interfase electrodo/electrolito. La reproducibilidad del proceso depende fuertemente de parámetros como la pureza del electrolito, la presencia de impurezas adsorbidas y la historia previa del electrodo.

La Figura 11 muestra el voltamperograma cíclico de un electrodo de trabajo cargado con catalizador comercial Pt/C 40 % de Johnson Matthey. En dicha curva se distinguen tres zonas:

- Entre 0 y 0,3 V los picos de densidad de corriente corresponden a la adsorción/desorción de átomos de hidrógeno. A potenciales más catódicos ($E < 0$ V) comenzaría la reacción de descarga de hidrógeno. Analizando con detalle la zona de adsorción /desorción de hidrógeno en Pt, se observan tres picos que pueden ser identificados con los diferentes planos del cristal²⁶.
- Entre 0,3 y 0,7 V ocurre la carga/descarga de la Región de la doble capa; es un proceso no faradaico y está relacionado con la superficie del catalizador, que se comporta como un condensador en la interfase electrodo/electrolito. La doble capa se forma al aparecer un gradiente de potencial electroquímico en la interfase metal/electrolito, produciéndose una polarización tanto de las partículas conductoras del electrodo como de las especies cargadas del electrolito. La carga/descarga de la doble capa ocurre en todo el rango de potencial.
- A potenciales $E > 0,7$ V la densidad de corriente aumenta en la rama anódica por la formación de óxidos/hidróxidos superficiales. La reducción de estos óxidos/hidróxidos viene marcada por un pico mínimo en la densidad de corriente de la rama catódica²⁵.

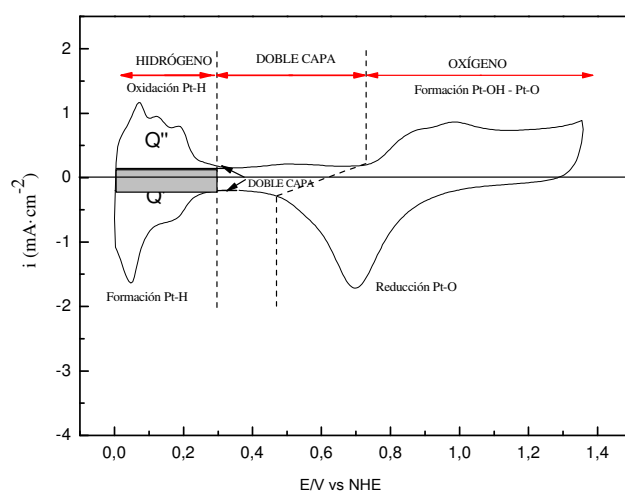


Figura 11. Voltaograma típico de Pt/C en medio ácido (0,5 M H₂SO₄) vs NHE.

Si se realiza la integración de la corriente de adsorción/desorción de hidrógeno, en la región de potencial comprendida entre 0 y 0,3 V puede obtenerse el área expuesta de platino en el electrodo. Para ello se considera que se deposita una monocapa de hidrógeno por adsorción de un átomo de hidrógeno sobre cada átomo superficial de platino según la reacción siguiente²⁷:



La carga se obtiene de la integración:

$$Q_H = \frac{1}{v} \int (i - i_{dl}) dE \quad (10)$$

donde v es la velocidad de barrido, i es la intensidad corriente eléctrica, i_{dl} es la corriente debida a la carga de la doble capa y E es el potencial del electrodo de trabajo. La carga eléctrica de adsorción/desorción de hidrógeno para 1 cm^2 de Pt expuesto al electrolito es de $210 \mu\text{C}$ ²⁸. Los valores de A_{Pt} obtenidos a partir de la integración de las corrientes de desorción de H_2 se atribuyen al área de Pt en contacto con el electrolito, por tanto, el área efectiva o área electroactiva del catalizador (AEA).²⁴

Metodología. El catalizador se deposita sobre un electrodo de trabajo de carbón vítreo (BASi) de 6 mm de diámetro por medio de una tinta. La tinta se prepara con 5 mg de catalizador, 700 μl de agua destilada y 30 μl de Nafion® líquido al 5% en agua/alcohol 45:55 en volumen (Sigma). La mezcla se homogeniza con un procesador de ultrasonidos UP100H (Hielscher) durante 10 s. Con una micropipeta se depositan 20 μl de tinta sobre el electrodo de carbón vítreo y se deja secar.

Los experimentos de voltametría cíclica se realizan en una celda convencional de vítreo. Como electrolito se emplean disoluciones de H_2SO_4 0,5 M ó $HClO_4$ 0,5 M según se indique, desoxigenadas previamente burbujeando N_2 durante 15 min previo al experimento y manteniendo el flujo de N_2 sobre la superficie del electrolito durante las medidas electroquímicas. El electrodo de referencia es de $Ag|AgCl_{KCl\ 3M}$ (Methrom AG) y el contraelectrodo de grafito. El potencial del electrodo de referencia a 25 °C es de

0,210 V respecto al electrodo normal de hidrógeno. Todos los valores de potencial de electrodo serán referidos al potencial del electrodo normal de hidrógeno. La celda se controla mediante un potenciostato PGSTAT302N (Autolab) equipado con un módulo de barrido lineal y controlado con un programa informático (GPES v. 4.9.006).

En los experimentos de voltametría cíclica, el potencial del electrodo de referencia se cicla entre 0 y 1 ó 1,2 V con una velocidad de barrido de 100 ó 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta obtener un voltamperograma estable (10-20 ciclos). A continuación se registran entre 5 y 10 ciclos a 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ con los mismos límites de potencial.

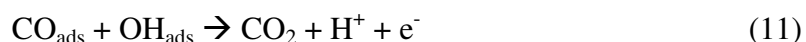
Los experimentos de electro-oxidación de etanol consisten en experimentos de voltametría cíclica y voltametría lineal con un electrolito de HClO_4 0,5 M y etanol 2 M. Los electrodos se sumergen primero en una celda de vidrio con un electrolito de HClO_4 0,5 M y se activan mediante voltametría cíclica entre 0 y 1 V a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (10 ciclos) y a 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (5 ciclos). El último voltamperograma sirve de fondo para comparar con el voltamperograma de oxidación de etanol. Cuando el voltamperograma es constante, el electrodo de trabajo se sumerge en un electrolito con etanol 2 M y la misma concentración de ácido HClO_4 0,5 M. A continuación, comienza el experimento de voltametría lineal desde 50 mV hasta 1 V a 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.8.2. Determinación del área activa mediante electro-oxidación de CO_{ad}

Fundamento. El monóxido de carbono se adsorbe fuertemente sobre el Pt^{251} y otros metales nobles²⁵² de forma covalente. El par de electrones libre del átomo de carbono de la molécula de CO dona carga al orbital $d_{z^2-y^2}$ del Pt formando un enlace sigma. A su vez, el orbital d_{xz} del Pt cede carga al orbital π^* antienlazante de la molécula de CO. Esto resulta en una disminución del orden de enlace C-O y de la energía vibracional del enlace C-O, pero el orden de enlace Pt-CO resulta incrementado por este mecanismo de enlace. El CO adsorbido, CO_{ad} inhibe la adsorción del hidrógeno en la región H_{upd} .

Cuando el CO se adsorbe sobre el Pt, lo puede hacer de forma lineal o puente, dependiendo de si existe un único centro de adsorción por molécula o dos, respectivamente. La proporción de ambas especies en la superficie del Pt expuesta a CO depende del grado de cobertura de CO, del tiempo de exposición y de la estructura o índices de Miller de los planos expuestos. Las primeras moléculas de CO se adsorben en la forma puente. Conforme aumenta la concentración de CO en la superficie las especies puente se transforman en lineales, que es la especie mayoritaria cuando la superficie está saturada de CO²⁵³. En condiciones de saturación, el valor promedio de moléculas de CO adsorbido es igual al número de átomos de Pt expuestos en la superficie. Por tanto, la medida de la carga registrada en la oxidación del CO adsorbido bajo condiciones de saturación sirve para estimar el área de Pt expuesta o área electroactiva, AEA, del catalizador. Generalmente²⁵⁴, se asume que la relación entre carga y área de Pt es $420 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Pt}}$.

La electro-oxidación de CO adsorbido en un electrodo de Pt ocurre a potenciales de electrodo a los que la generación de especies (OH)_{ads} es posible⁴³:



Dado que en el mecanismo de oxidación de CO participan los grupos OH_{ads} generados en la superficie, los experimentos de electro-oxidación dan una valiosa información acerca de la tolerancia del catalizador al CO. Esto es especialmente interesante en catalizadores para la electro-oxidación de alcoholes. En esta reacción el CO es uno de los intermedios que se producen en el transcurso de la electro-oxidación de las moléculas de alcohol, actuando como un potente inhibidor de la misma²⁵⁵.

En los electro-catalizadores basados en platino, la forma del voltagrama de electro-oxidación de CO_{ad} depende en gran medida de su morfología, estructura y naturaleza química. Otro aspecto importante en la metodología de la oxidación de CO_{ad} consiste en la elección del electrolito respecto a la temperatura de análisis. Cuando se utiliza ácido sulfúrico, la posible adsorción-desorción de aniones bisulfato (HSO₄⁻) entre 0,3-0,5 V a 25 °C pueden inhibir la adsorción de -OH a potenciales próximos donde ocurre la

electrooxidación de CO en electrocatalizadores bimetálicos Sn-Pt (0,5V). Por ello, la elección de HClO_4 permite la adsorción de especies OH_{ads} sobre el Pt sin interferencias del electrolito²⁵⁶.

Metodología. Los experimentos de electro-oxidación de CO se han realizado en una celda convencional de tres electrodos con un electrodo de $\text{Ag|AgCl}_{\text{KCl } 3\text{M}}$ (Metrohm AG), un electrodo de grafito y un electrodo de carbón vítreo (Basi) sobre el que se depositan 20 μl de tinta catalítica (700 μl de agua destilada, 5 mg de catalizador, 30 μl de disolución de Nafion® al 5% en peso en agua/alcohol suministrado por Aldrich) y HClO_4 0,5 M como electrolito, previamente deaireado burbujeando N_2 durante 15 min previo a las medidas electroquímicas. La celda se controla con un potenciostato PGSTAT302N (Autolab) equipado con un módulo de barrido lineal y controlado con un programa informático (GPES v. 4.9.006).

El electrodo se somete a 20 ciclos de potencial entre 0 y 1 V a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta que la forma del voltamperograma no cambie. A continuación se somete el electrodo de trabajo a 10 ciclos entre 0 y 1 V a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La adsorción de CO se lleva a cabo en la misma celda manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a 20 mV durante 15 min mientras se burbujea CO en el electrolito. Al cabo de 15 min se burbujea N_2 para eliminar el CO no adsorbido presente en el electrolito durante 30 min o hasta que no se detecta CO en el N_2 que sale de la celda. Después se registra un voltamperograma a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el que el CO adsorbido es electro-oxidado a CO_2 y otros dos voltamperogramas más para comparar con el voltamperograma registrado antes de la adsorción de CO con el fin de verificar que no quedaba CO en el electrolito. La carga asociada a la electro-oxidación de CO se calcula mediante la integral del área bajo la rama anódica del voltamperograma de electro-oxidación de CO menos la del voltamperograma registrado antes de la adsorción de CO.

2.8.3. Cronoamperometría

Fundamento. Esta técnica mide la evolución de la densidad de corriente de un electrodo en función del tiempo cuando el potencial de electrodo se cambia desde un potencial E_1 a otro, E_2 .

Metodología. El potencial aplicado al electrodo de trabajo es controlado por un potenciostato Autolab PGSTAT 302N (Autolab) equipado con un módulo de barrido lineal y acoplado a un paquete informático GPES versión 4.9.006. Se utiliza la misma configuración de celda de tres electrodos. Como electrolito se emplean disoluciones H_2SO_4 0,5 M ó $HClO_4$ 0,5 M con o sin etanol 2M. El electrodo de referencia es de $Ag|AgCl_{KCl\ 3M}$ (Methrom AG) y el contraelectrodo de grafito. El potencial del electrodo de referencia a 25 °C es de 0,210 V respecto al electrodo normal de hidrógeno. Todos los valores de potencial de electrodo serán referidos al potencial del electrodo normal de hidrógeno.

El electrodo de trabajo sobre el que se ha depositado catalizador por el método de tinta (20 μ l, composición: 5 mg de catalizador, 700 μ l de agua destilada y 30 μ l de Nafion® 5% en agua y alcoholes) se sumerge en la celda cargada con $HClO_4$ 0,5 M como electrolito. El electrodo se somete a 10 ciclos de potencial entre 0 y 1 V a 100 $mV \cdot s^{-1}$ y a otros 5 ciclos entre 0 y 1 V a 10 $mV \cdot s^{-1}$. A continuación, el electrodo se introduce en otra celda electrolítica con un electrolito nuevo de $HClO_4$ 0,5 M y etanol 2 M, fijando el potencial de electrodo en 50 mV. Cuando la corriente se estabiliza, se lanza el experimento de cronoamperometría fijando el potencial de electrodo en 450 mV ó 500 mV.

La serie de catalizadores ternarios Re-PtSn se hacen experimentos de cronoamperometría a 25 °C y 70 °C. En los experimentos a alta temperatura, la celda se calefacta mediante un flujo de agua calefacta a través de una camisa exterior en la celda de vidrio y se acopla un refrigerante para evitar pérdidas de etanol.

2.9. Técnicas electroquímicas avanzadas: Espectroscopia infrarroja FTIR *in situ* acoplada a celda electroquímica.

Fundamento. La espectroscopia infrarroja se basa en la absorción de fotones en el rango de energía del infrarrojo (número de onda, $\omega = 14300 - 10 \text{ cm}^{-1}$), que genera transiciones entre dos niveles vibracionales en una molécula en el estado electrónico fundamental²⁵⁷. La determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el infrarrojo permite la identificación de especies químicas. Además de su aplicación en el análisis cualitativo, la espectroscopia infrarroja está encontrando un uso cada vez mayor en el análisis cuantitativo. En un espectro de infrarrojo se representa la intensidad de la radiación infrarroja (absorbancia o transmitancia) en función del número de onda. La región más comúnmente estudiada es la denominada infrarrojo medio ($\omega = 4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se basa en el interferómetro de doble haz de Michelson, que divide la radiación en dos haces que son recombinados de nuevo tras recorrer caminos de diferente longitud. La interferencia entre estos dos haces genera oscilaciones en la intensidad del haz emergente que llega al detector, generándose el espectro tras la aplicación de una transformada rápida de Fourier. La principal ventaja de la espectroscopia FTIR con respecto a los métodos dispersivos, para un mismo tiempo de adquisición, es la obtención de espectros con una relación señal/ruido muy superior. La espectroscopia IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes (un metileno, CH_2 , en un hidrocarburo, un carbonilo, $\text{C}=\text{O}$, en una cetona o un hidroxilo, OH , en un alcohol, son ejemplos de grupos funcionales). La característica principal de la espectroscopia FTIR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR.

El método más común y sencillo de medir el espectro de una muestra es por transmisión, sin embargo, como no es posible por estar la muestra depositada sobre un electrodo opaco, se usa la reflectancia especular, que es una metodología de reflectancia

externa en la que el ángulo de la radiación reflejada equivale al de incidencia. La cantidad de radiación reflejada hacia el detector depende del ángulo de incidencia, de la absorción de la muestra presente en la superficie y del índice de refracción y rugosidad.

Mediante el uso de una celda electroquímica modificada es posible acoplar la espectrometría infrarroja a las técnicas de medida voltamperométricas. La señal medida en estos experimentos es la diferencia entre los espectros de reflectancia tomados a diferentes potenciales. Dependiendo del protocolo de medida, puede ser una diferencia estática o dinámica. Una medida estática típica consiste en medir un espectro inicial de referencia (R_{ref}) para luego cambiar el potencial de trabajo acorde a un programa pre-establecido, midiendo un espectro a cada potencial (R_i). El potencial de referencia es usualmente uno de los límites del rango de potencial bajo estudio. Si los espectros se representan como R_i/R_{ref} , las bandas positivas o que aparecen de arriba abajo indican formación de un intermedio o de un producto, mientras que las bandas negativas o que aparecen hacia arriba indican disminución de especies. Este método es conocido como SPAIRS (por sus siglas en inglés, Single Potencial Alteration Infrared Spectroscopy) y puede ser aplicado para seguir una reacción electroquímica. Las variaciones espectrales asociadas a un cambio de potencial pueden ser extraídas numéricamente. En particular, cuando la diferencia entre espectros SPAIRS es analizada, el desplazamiento de baja frecuencia de la línea base y la absorción descompensada de la atmósfera puede ser parcialmente eliminada. Los espectrómetros modernos son capaces de registrar cientos de espectros en poco segundos, lo que permite tomar un espectro en menos de unos pocos segundos con buena relación señal-ruido a resoluciones espectrales $4\text{-}16\text{ cm}^{-1}$. El potencial del electrodo de trabajo es barrido linealmente a velocidades suficientemente lentas como para que el intervalo de tiempo de adquisición del espectro infrarrojo sea inferior al intervalo de tiempo entre potenciales de interés.

Metodología. Los espectros FTIR se registran entre $1000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ a una resolución de 8 cm^{-1} en un espectrómetro Bruker IFS 66vs con un ángulo de incidencia de 65° con una celda de vidrio equipada con una ventana de CaF_2 en su base. Se usa un electrodo reversible de hidrógeno y un hilo de oro como electrodos de referencia y contraelectrodo. El electrodo de trabajo es un disco de oro de 7 mm de diámetro sobre el que se depositan 8 μl de tinta de electrocatalizador (25 mg de catalizador + 2,5 ml de

agua + 0,5 ml de disolución de Nafion® al 5% en peso en mezcla de agua y alcoholes alifáticos al 30% en volumen de agua). El electrodo de trabajo se presiona contra la ventana para crear una fina capa de electrolito, $\sim 1\mu\text{m}$, entre el electrodo y la ventana. El electrolito es H_2SO_4 0,1 M y etanol 0,1 M desoxigenado con N_2 que se burbujea durante 30 min antes de cada experimento. El espectro de referencia se registra a 50 mV y después se incrementa linealmente a $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta 1 V con un potenciostato microAutolab Type III (Autolab), tomando espectros FTIR cada 50 mV, promediando 128 espectros.

**Capítulo III: ESTUDIO COMPARATIVO DEL
MÉTODO DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES
SOPORTADOS Sn-Pt Y DE SU ACTIVIDAD EN LA
REACCIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN DE ETANOL**

3. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-Pt y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

3.1. Introducción

Este capítulo compara los resultados obtenidos con catalizadores Pt-Sn sintetizados mediante distintas rutas de síntesis. Mediante la caracterización físico-química y estructural de los catalizadores se pretende explicar las diferencias existentes en su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol y relacionarlas con las rutas de síntesis de cada catalizador.

3.2. Síntesis de Pt-Sn/C por el método de microemulsión

3.2.1. Descripción del método

Las microemulsiones son dispersiones termodinámicamente estables, traslúcidas e isotrópicas de una fase polar y una apolar, inmiscibles entre sí, cuya mezcla se estabiliza con un surfactante tras suave agitación formando micelas. Si la fase orgánica apolar se dispersa en la fase acuosa se conoce como microemulsión directa y si es la fase acuosa la que se dispersa en la fase orgánica apolar, la microemulsión es inversa.

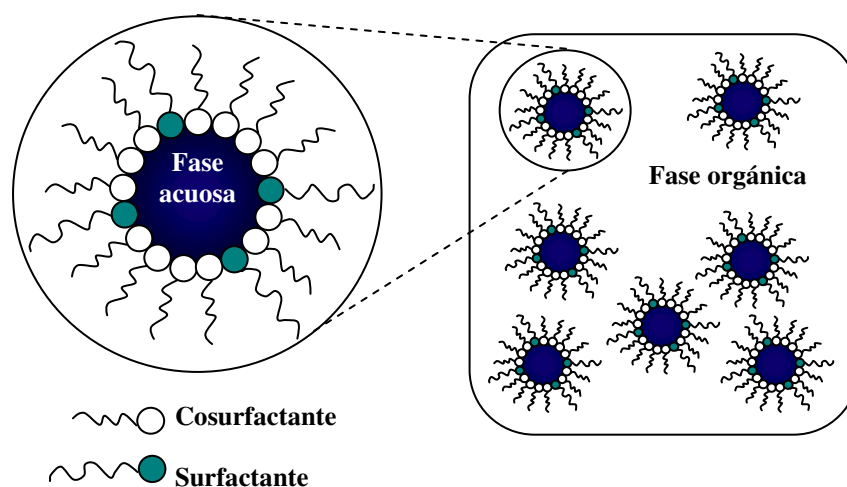


Figura 12. Representación esquemática de una micela en una microemulsión inversa.

La Figura 12 muestra el esquema de una microemulsión inversa. Las micelas, de tamaño nanométrico, confinan la fase acuosa y funcionan como pequeños nano-reactores en la síntesis de nano-partículas metálicas y óxidos²⁵⁸. Las microemulsiones inversas permiten confinar una disolución acuosa de una sal metálica en el interior de micelas de unos pocos nanómetros de diámetro y, mediante la adición de un agente reductor, formar partículas metálicas u óxidos protegidas por el surfactante que evitan que las partículas se aproximen y formen aglomerados. Otra característica importante es que, ya que todas las micelas tienen la misma composición, es un método apropiado para sintetizar partículas bimetálicas.

El tamaño de las nanopartículas sintetizadas está íntimamente relacionado con el tamaño de las micelas, que constriñe su crecimiento, y el tamaño de las micelas depende principalmente de la relación molar agua/surfactante o parámetro ω_0 , además de otros factores como la naturaleza de los componentes y la relación surfactante/fase apolar.

3.2.2. Descripción de la síntesis

Se prepararon dos microemulsiones inversas formadas por 75 g de isooctano (fase orgánica apolar), 15 g de Tergitol 15-S-5 (surfactante) y 5 ml de disolución acuosa. Los parámetros ω_0 y S/O así preparadas son de 8 y 2, respectivamente. El Tergitol 15-S-5 es un surfactante no iónico formado por una mezcla o aducto de alcoholes secundarios etoxilados de fórmula estructural general $C_{12-14}H_{25-29}O[CH_2CH_2O]_5H$ cuyo peso molecular medio es de $420 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Una microemulsión contiene una disolución acuosa 0,35 mM de Pt (0,8447 g de $H_2PtCl_6\cdot 5H_2O$, Jonson Matthey, 39,41 % en peso de Pt) y la otra contiene una disolución 0,12 mM de Sn (0,1070 g de $SnCl_2$ anhidro, Alfa Aesar) fuertemente acidulada con HCl (37 %, PRS, Panreac) para evitar la hidrólisis. La Figura 13 ilustra la ruta de síntesis. Una vez formadas las dos microemulsiones mediante agitación suave, se mezclan en un matraz y se mantiene la agitación durante dos horas. El agente reductor, hidracina, se añade a la microemulsión que contiene los precursores de los dos metales a temperatura ambiente (aunque ha de conservarse a 2°C), de forma rápida y en exceso. La reducción comienza inmediatamente tras la adición del agente reductor, tomando la microemulsión una coloración oscura debido a la formación de

nanopartículas de Pt en suspensión. Seguidamente se añaden 0,6 g de carbón Vulcan XC-72R (Cabot) y la mezcla se agita durante 12 horas para que las nanopartículas queden soportadas en el carbón. Pasado ese tiempo, se deja decantar y el sólido se lava y se filtra repetidamente con isopropanol y agua para eliminar el surfactante. El catalizador se seca a 90 °C en estufa durante una noche. El catalizador, PtSn-MEM, tiene un contenido nominal en metal del 40 % en peso y una relación atómica Pt/Sn = 3:1.

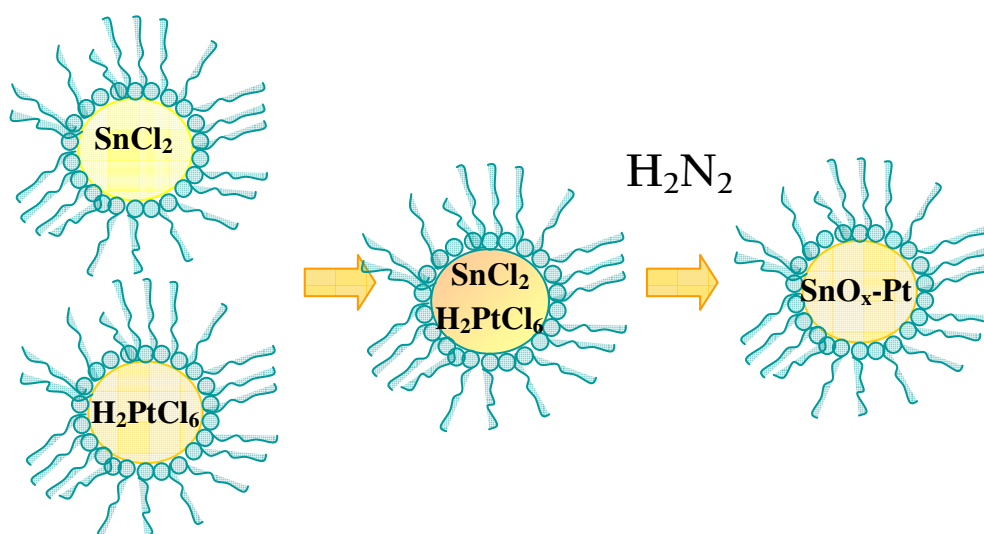


Figura 13. Ilustración de la síntesis del catalizador PtSn-MEM.

Para estudiar el efecto del parámetro ω se prepararon dos muestras de Pt no soportadas mediante el método de microemulsión inversa variando el volumen de disolución acuosa para $\omega = 8$ y 5. La concentración de la sal de Pt y la relación peso de surfactante/peso de isooctano fueron 0,35 mM y 0,2, respectivamente, en los dos experimentos.

La Tabla 2 recoge la composición de la muestra obtenida por análisis cuantitativos de TXRF (con digestión de la muestra), así como los valores esperados para dicha muestra. El contenido metálico es del 23,8% en peso de Pt y del 5,0 % en peso de Sn, de lo que se deduce una relación atómica Pt/Sn = 2,9.

Tabla 2. Análisis cuantitativo por TXRF de la muestra PtSn-MEM y valores nominales.

	Pt (% _{peso})	Sn (% _{peso})	Metal (% _{peso})	Pt _{at} :Sn _{at}
Nominal	33,2	6,8	40,0	3,0
PtSn-MEM	23,8	5,0	28,8	2,9

3.2.3. Caracterización físico-química

La Figura 14 muestra una fotografía de transmisión electrónica representativa de la muestra PtSn-MEM. Se puede observar como dicha muestra está constituida por esferas policristalinas parcialmente recubiertas por una matriz amorfa. Concentrando el haz de electrones sobre las regiones de interés, indicadas en la Figura 14 mediante puntos blancos, se pudo determinar mediante espectrometría de rayos X dispersivos que las esferas se componen exclusivamente de Pt, mientras que la matriz se detecta únicamente de estaño. El histograma insertado en la Figura 14 indica que el tamaño medio de las esferas policristalinas es 50 nm. Las esferas policristalinas y la matriz amorfa forman aglomerados de tamaño superior al carbón usado como soporte, indicado con una “C” en la Figura 14.

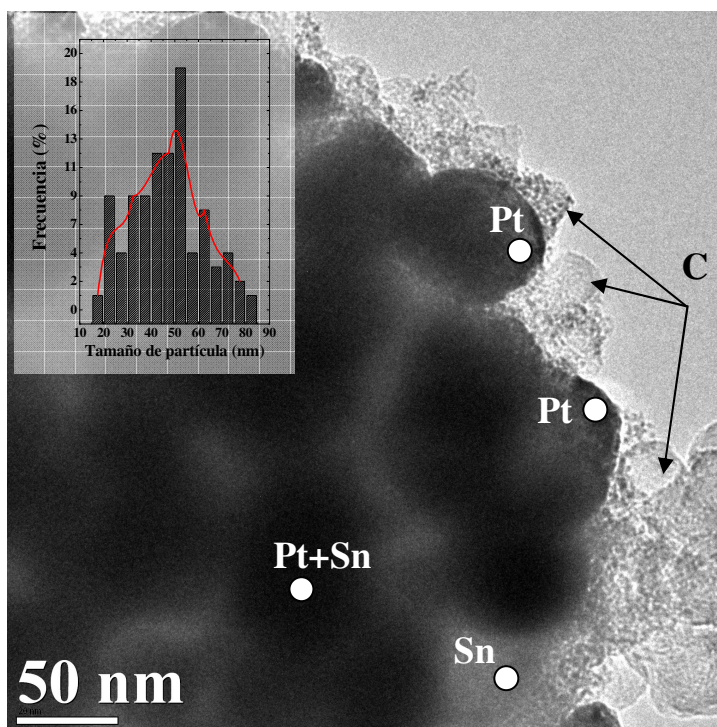


Figura 14. Imágenes TEM de la muestra PtSn-MEM. Histograma de distribución de tamaño de las esferas. Composición de los análisis de energía de rayos X dispersivos.

La Figura 15 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra PtSn-MEM. Se observan los picos de difracción típicos de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Pt metálico y algunos picos poco intensos correspondientes a la estructura cristalina de SnO₂, que se indexan en la Figura 15. El parámetro de red calculado a partir de la posición de los picos asignados a la estructura fcc del Pt y aplicando el procedimiento expuesto en el apartado de técnicas experimentales es $3,917 \pm 0,009$ Å, similar al del Pt metálico nanoparticulado del catalizador comercial Pt/C (40% en peso, Johnson Matthey, $a = 3,916$ Å). Este valor de parámetro de red es inferior al del Pt metálico, $a = 3,923$ Å (PDF#04-0802)²⁵⁹. El tamaño de partícula medio se ha calculado aplicando la ecuación de Debye-Scherrer en el pico de difracción correspondiente a los planos Pt₂₂₀ es de 5,2 nm. El tamaño medio de cristal obtenido por difracción de rayos X es sensiblemente menor al obtenido por microscopía electrónica (~50 nm), debido a que el primero corresponde al tamaño medio de los dominios cristalinos, mientras que el segundo corresponde al tamaño medio de los aglomerados policristalinos.

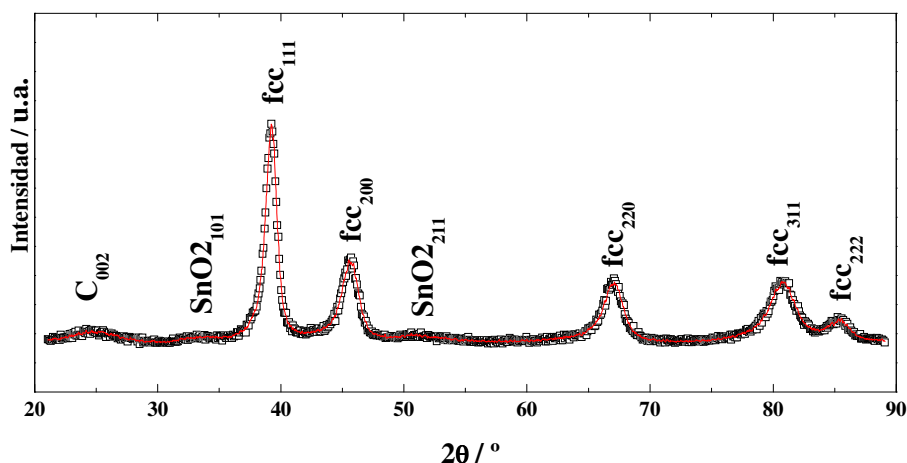


Figura 15. Difractograma de la muestra PtSn-MEM.

Los datos mostrados hasta ahora indican que el método de microemulsión empleado no es apropiado para la síntesis de catalizadores bimetálicos Pt-Sn. En esta ruta de síntesis se produce una aglomeración de las nano-partículas de Pt que además quedan embebidas en una matriz que contiene estaño y no forman partículas bimetálicas ni disoluciones sólidas. La relación atómica Pt:Sn del catalizador es 3:1, igual a la nominal. El efecto del tratamiento térmico en hidrógeno en este catalizador se estudia por termogravimetría y espectrometría de masas; la evolución de sus fases cristalinas y aleaciones, mediante difracción de rayos X y el estado de oxidación del Pt y Sn

mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos X, espectroscopia Mössbauer y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS).

Los estados de oxidación del Pt y del Sn se estudiaron por XPS. La Figura 16 muestra los espectros de los niveles internos C 1s, O 1s, Pt 4f y Sn 3d del catalizador PtSn-MEM y la Tabla 3 contiene las energías de ligadura de dichos niveles, así como la abundancia relativa de las distintas especies. El espectro del nivel C1s consta de tres contribuciones debidas a distintos tipos de especies de carbono: grafitico e insaturado a 284,7 eV, grupos carbonilos a 286,3 eV y grupos carboxilo a 288,1 eV. Además se observa un pico a 289 eV cuyo origen es la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de los electrones deslocalizados de los dominios grafitizados del carbón. La Figura 16c muestra 5 picos. En realidad el pico a 284,7 eV son dos picos para una sola especie. Dicha especie tiene una forma asimétrica y lo que se hace es poner 2 picos en lugar de poner un pico asimétrico²⁶⁰. La región del Pt 4f presenta dobletes debidos a tres especies, mostrando los niveles Pt4f_{7/2} a las siguientes energías de ligadura: 71,3 eV, 72,9 eV y a 74,1 eV, asignados a Pt(0), Pt(II), Pt(IV), respectivamente²⁶¹. El 74% del Pt se encuentra como Pt(0). La energía de ligadura del nivel Sn 3d_{5/2} de la muestra PtSn-MEM es 487,6 eV, que se asigna a Sn oxidado²⁶².

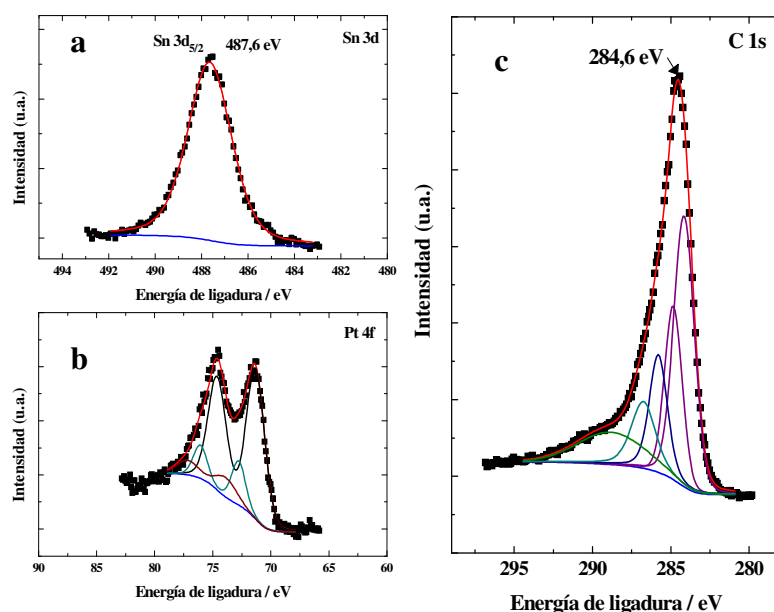


Figura 16. Espectros XPS de la muestra PtSn-MEM, regiones correspondientes a los niveles Sn 3d (A), Pt 4f (b) y C 1s (c).

Tabla 3. Resultados de XPS – PtSn-MEM: energías de ligadura, abundancia relativa %_{at} de las distintas especies entre paréntesis.

C 1s	O 1s	Pt 4f _{7/2}	Sn 3d _{5/2}
284,7 (70)		71,3 (74)	
286,3 (26)	532,5 (100)	72,9 (14)	487,5 (100)
288,1 (4)		74,1 (12)	

La Figura 17 compara el espectro de pérdida de energía de electrones de la región correspondiente a las ionizaciones Sn-M_{4,5} y O-K de la muestra PtSn-MEM, comparado con los de muestras de referencias SnO₂, SnO y Sn. La posición de los picos y la forma de los picos corresponden con la configuración electrónica del SnO₂. No obstante, mediante esta técnica no podría descartarse la existencia de Sn metálico además de SnO₂.

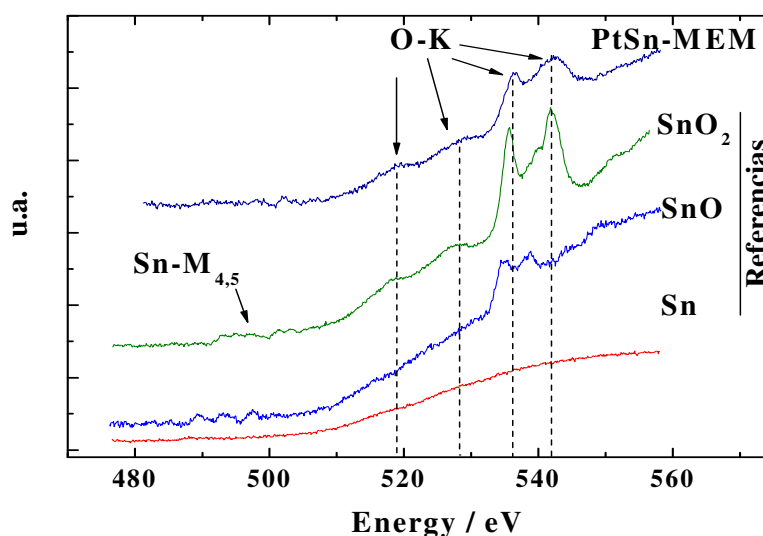


Figura 17. Espectro EELS de la región correspondiente a las ionizaciones Sn-M_{4,5} y O-K de la muestra PtSn-MEM comparado con los espectros de muestras de referencia SnO₂, SnO y Sn.

La Figura 18 muestra micrografías electrónicas de transmisión de las muestras de Pt sin soportar, preparadas por el método de la microemulsión inversa, en las que se observa la estructura de las partículas formadas a partir de la microemulsión con $\omega_0 = 8$

(Figura 18a) y con $\omega_0 = 5$ (Figura 18b). La Figura 18c muestra una micrografía de estas esferas tomadas a mayores aumentos. Se observa que las esferas de Pt son aglomerados de partículas de unos 5 nm. Las esferas de Pt obtenidas por el método de microemulsión poseen una estructura peculiar. Las esferas de 50 nm ($\omega_0 = 8$) y 22 nm ($\omega_0 = 3$) están constituidas por partículas cristalinas mucho más pequeñas: 4,5 nm ($\omega_0 = 8$) y 4,1 nm ($\omega_0 = 5$). En la micrografía de la Figura 18c, se observan claramente los límites de los cristales que constituyen una esfera de Pt. La Figura 19 son las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas a partir de distintas fotografías. Las distribuciones son bimodales, debido por un lado a las esferas de Pt y a las nanopartículas que las constituyen.

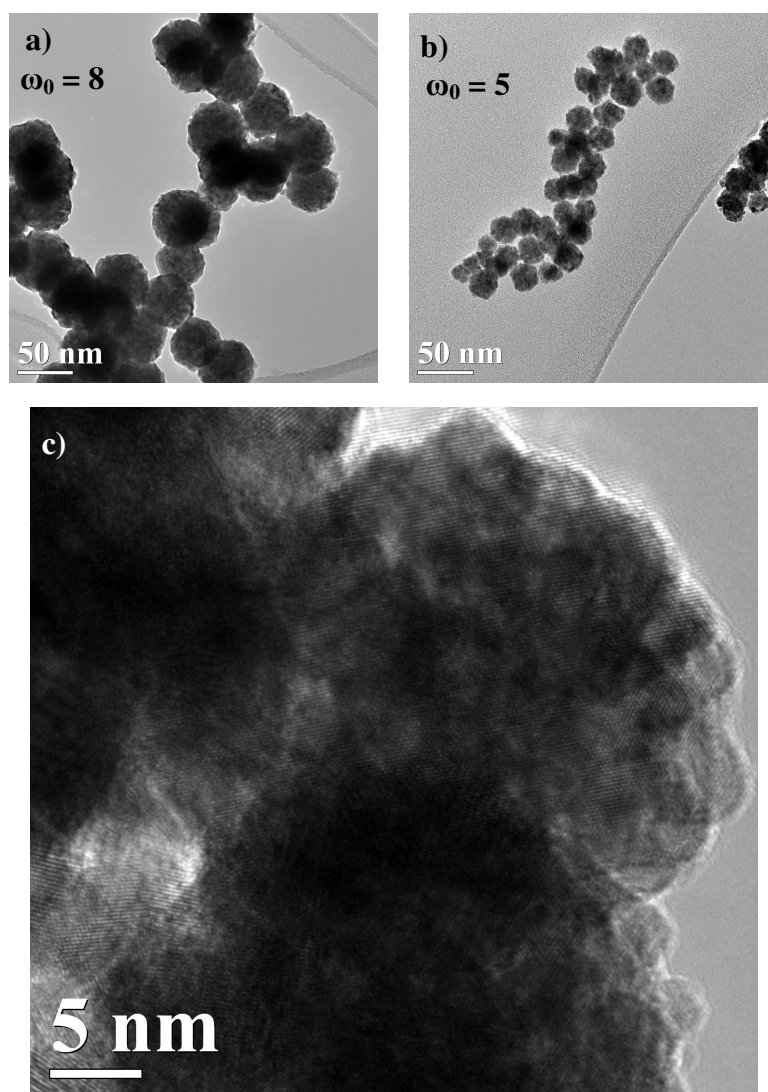


Figura 18. Micrografías MET de Pt preparado por microemulsión con $\omega_0 = 8$ (a) y $\omega_0 = 5$ (b); micrografía de una de las esferas (c).

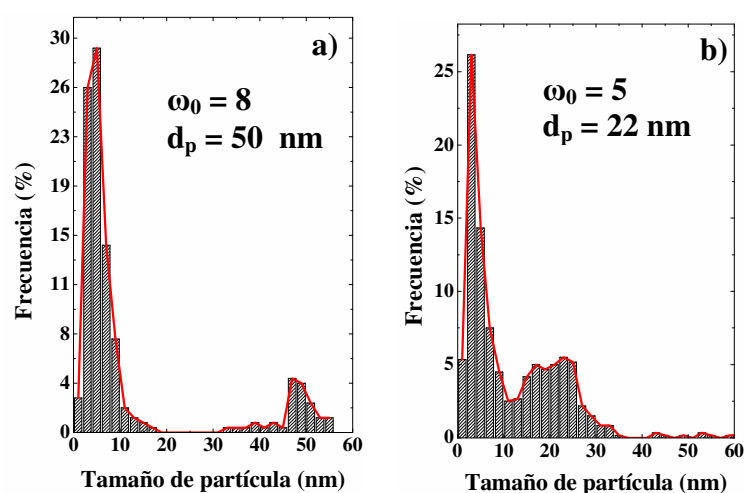


Figura 19. Distribuciones de tamaño de partícula de las muestras de Pt preparadas por microemulsión con $\omega_0 = 8$ (a) y $\omega_0 = 5$ (b).

El método de microemulsión ha sido escasamente usado en la preparación de catalizadores soportados Sn-Pt. Godoi²⁶³ publicó recientemente un trabajo en el que usa el método de la microemulsión para obtener catalizadores Sn-Pt soportados en carbón Vulcan XC. La Tabla 5 compara las condiciones de síntesis y los parámetros de la morfología de las partículas obtenidas.

Tabla 4. Comparación de los parámetros de síntesis de catalizadores Sn-Pt preparados por microemulsión en este trabajo (SnPt-MEM) y en el trabajo de Godoi²³⁰.

	SnPt-MEM	Godoi
ω_0	8	8
S/O	0,2	0,17
Surfactante	Tergitol 15-S-5	AOT
Sales precursoras	SnCl_2	SnCl_2
[Metal] en la fase acuosa	H_2PtCl_6	H_2PtCl_6
[Metal] en la fase acuosa	0,23 mM	39 mM
Agente reductor	0,23 mM	39 mM
	N_2H_4	NaBH_4
Aglomerados	Sí	No
$\text{Pt}_{\text{at}}/\text{Sn}_{\text{at}}$	3:1	n.d.

Las partículas obtenidas en el trabajo publicado por Godoi tienen un tamaño de 2 a 3 nm y están uniformemente distribuidas sobre el soporte de carbón, según muestran las micrografías de transmisión electrónica. En este trabajo, las micrografías de transmisión electrónica muestran que las partículas obtenidas son de 5 nm, con un elevado grado de aglomeración. Godoi determina que existe SnO_2 y aleaciones Pt-Sn. La presencia de la aleación es mayor en la muestra tratada en atmósfera de N_2 e H_2 que en la muestra sin tratar. Estas asignaciones las hacen con base en datos de XPS, DRX y absorción de rayos X dispersivos. No obstante, no realizan caracterización acerca del contenido másico de Sn en las muestras ni identifican las distintas fases mediante microscopía electrónica de rayos X. Las diferencias en la morfología de las partículas de Pt y de Sn/ SnO_2 entre el catalizador SnPt-MEM y el catalizador de Godoi afectan a la distribución de las partículas y a la distribución de fases. En el catalizador SnPt-MEM se ha observado la presencia de una matriz amorfa de SnO_2 en la que se encuentran algunas partículas de Pt. La formación de esta matriz de SnO_2 se atribuye a la reacción de hidrólisis del SnCl_2 . El trabajo de Godoi no presta atención a la distribución de fases en su catalizador. La ausencia de la matriz de SnO_2 llama poderosamente la atención, ya que en las condiciones de síntesis no se describe ninguna medida para evitar la hidrólisis del SnCl_2 en su medio de síntesis. Las diferencias en las condiciones de síntesis son el uso de un disolvente no iónico (Tergitol 15-S-5) en este trabajo frente a uno aniónico (AOT) en el de Godoi y que la concentración de las sales metálicas es 100 veces menor en este trabajo que en el de Godoi.

El principal problema encontrado en la síntesis de catalizadores Sn-Pt por el método de la microemulsión es la hidrólisis del SnCl_2 , que da lugar a una matriz amorfa de SnO_2 .

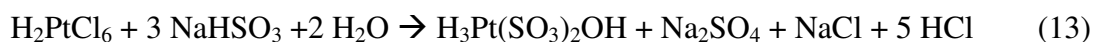
3.3. Síntesis de Pt-Sn/C por el método coloidal con bisulfito

3.3.1. Descripción del método de síntesis

Este método coloidal consiste en la formación de óxidos de Pt finamente divididos a partir de disoluciones acuosas de H_2PtCl_6 en presencia de anión bisulfito, seguido de la reducción por hidrógeno que se burbujea en el medio de síntesis. Petrow y Allen²⁶⁴ patentan éste método coloidal y años más tarde Watanabe²⁶⁵ lo emplearía en la síntesis de catalizadores nanoestructurados Pt-Ru soportados en carbón.

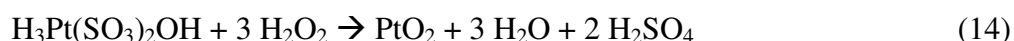
La Figura 20 contiene un diagrama de flujo indicando las etapas de la síntesis de Watanabe²⁶⁵. La síntesis se resume en las siguientes etapas:

a) Formación del complejo $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ al mezclar una disolución de H_2PtCl_6 con otra de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ bajo agitación. En esta etapa tiene lugar la reducción del Pt(IV) a Pt(II), amarillos, y la formación del complejo, incoloro:



b) Corrección del pH: se desplaza el equilibrio de la reacción (12) hacia la derecha manteniendo el pH 5 mediante una disolución de Na_2CO_3 para evitar la descomposición del complejo $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$.

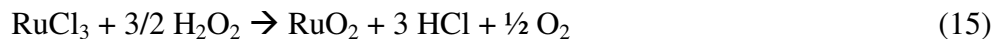
c) Formación del coloide de PtO_2 por descomposición oxidativa: la adición de peróxido de hidrógeno produce la formación de óxido de Pt finamente dividido y una disminución del pH por la formación de ácido sulfúrico, de acuerdo con la reacción (14). El pH se mantiene en 5 por adición de una disolución de NaOH:



d) Formación del coloide de RuO_2 : se añade una disolución de RuCl_3 que causa un desprendimiento vigoroso de O_2 por reacción del RuCl_3 con el exceso de peróxido de

III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

hidrógeno presente en el medio de reacción. El pH se ajusta de nuevo con una disolución de NaOH para desplazar el equilibrio de la reacción (15) a la derecha:



d) Co-reducción de los coloides: al cesar la evolución gaseosa, se añade el carbón y se burbujea H_2 :

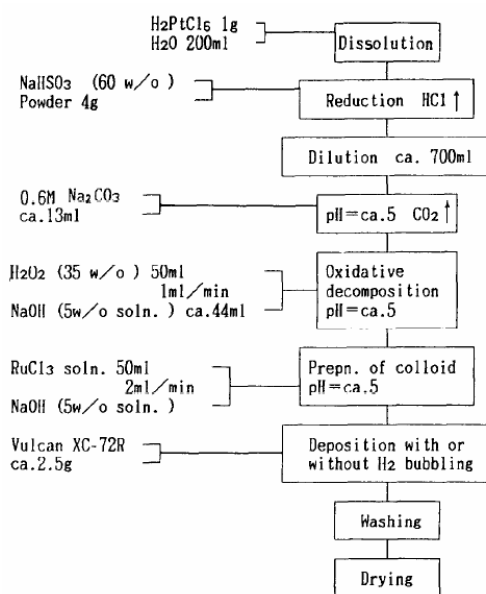
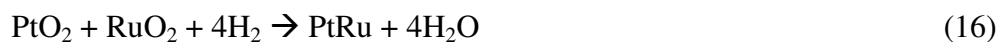


Figura 20. Ruta de síntesis típica de catalizadores Pt-Ru por el método coloidal de bisulfito, adaptado de Watanabe²⁶⁵.

3.3.2. Descripción de la síntesis de catalizadores Sn-Pt por el método coloidal del complejo bisulfito

Bajo agitación constante se mezcla una disolución acuosa 0,05 M de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,8447 g) con otra 0,284 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (1,94 g), observándose una decoloración de la disolución, indicativa de la formación del complejo $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$. Se añade una disolución de Na_2CO_3 0,6 M hasta pH 5, produciéndose un desprendimiento de CO_2 . A continuación se añade peróxido de hidrógeno en exceso y otra disolución de NaOH al 5% para mantener pH 5. A esta mezcla se añade una disolución acuosa 0,11 mM de SnCl_2 (0,1070 g), que se acompaña de desprendimiento gaseoso. Al cesar la evolución gaseosa se añade el carbón bajo agitación constante, borboteando a continuación hidrógeno durante una hora. Transcurrido ese tiempo, el producto es filtrado, lavado con abundante agua caliente y secado en estufa a 90 °C durante una noche. El sólido recuperado se etiqueta como PtSn-bisulfito. El contenido metálico nominal es 40 % en peso, con relación atómica Pt/Sn = 3:1.

Tabla 5. Análisis cuantitativo por TXRF de la muestra PtSn-bisulfito y valores nominales.

	Pt (% _{peso})	Sn (% _{peso})	Metal (% _{peso})	Pt _{at} :Sn _{at}
Nominal	33,2	6,8	40,0	3,0
PtSn-MEM	26,0	7,2	33,2	2,2

3.3.3. Caracterización físico-química

La Figura 21 muestra una micrografía de transmisión electrónica representativa de la muestra PtSn-bisulfito. El histograma muestra la distribución de tamaño de partícula de varias fotografías. El tamaño medio es 1,8 nm con una desviación estándar de 0,3 nm. Los análisis de EDS indican que la composición Sn-Pt es uniforme en toda la muestra observada. Las partículas bi-metálicas se indican con flechas. En la micrografía pueden observarse los límites de estas partículas, pero su estructura no pudo determinarse. Dado que no se observaron partículas bi-metálicas en los bordes de las partículas de soporte, se deduce que la morfología de las partículas bi-metálicas es de

tipo “escama”, es decir, no se pueden describir como las típicas nano-partículas de Pt soportadas en carbón; son más bien depósitos que recubren las partículas de soporte.

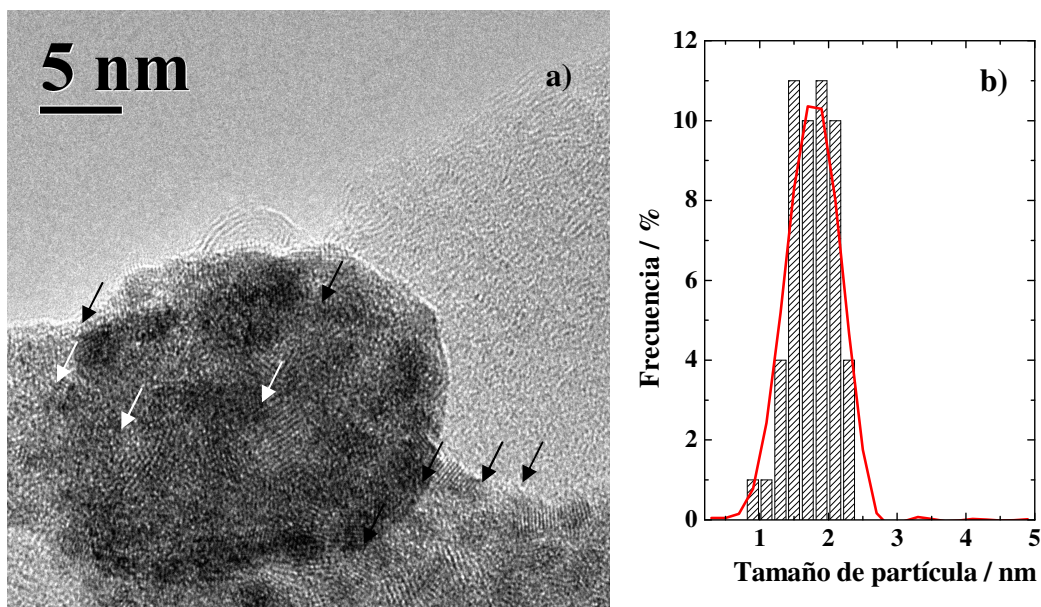


Figura 21. Micrografía de transmisión electrónica de la muestra PtSn-bisulfito (a) y distribución de tamaño de partícula (b).

La Figura 22 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra PtSn-bisulfito comparada con el patrón del carbón Vulcan XC-72R. El patrón de difracción de PtSn-bisulfito es peculiar y corresponde a un sólido amorfo. Esto puede deberse al pequeño tamaño de partícula, según los datos de microscopía electrónica de transmisión.

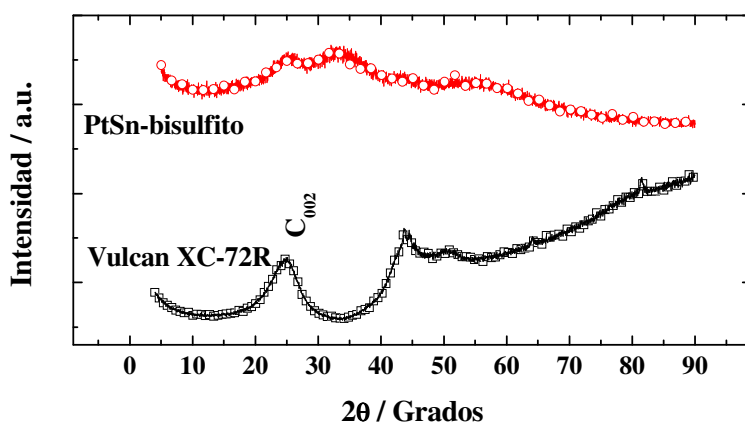


Figura 22. Patrón de difracción de rayos X de PtSn-bisulfito comparado con el del carbón Vulcan XC-72R usado como soporte.

La Figura 23 muestra los espectros XPS de los niveles internos C 1s, Pt 4f y Sn 3d_{5/2} de la muestra PtSn-bisulfito. En el espectro del nivel C 1s se detectan las cuatro especies habituales: carbón gráfico (284,5 y 285 eV), grupos carbonilo (286,2 eV), grupos carboxilos (287,7 eV) y plasmón (290,5 eV). No obstante, el espectro del nivel Pt 4f está compuesto por dos contribuciones: 72,5 eV (10% atómico) y 75,9 (90% atómico), asignados a especies de Pt(II) y Pt(IV), respectivamente. Cabe destacar que no se detecta Pt(0). El nivel Sn 3d_{5/2} aparece a 487,0 eV, que podría asignarse a especies oxidadas de Sn. Dado que se detectaron grandes cantidades de Cl midiendo el nivel Cl 2p, se propone que las especies de Pt y Sn son cloruros. Los cloruros de Sn presentan valores de energía de ligadura del nivel interno Sn 3d_{5/2} típicamente más altos que los óxidos de Sn.

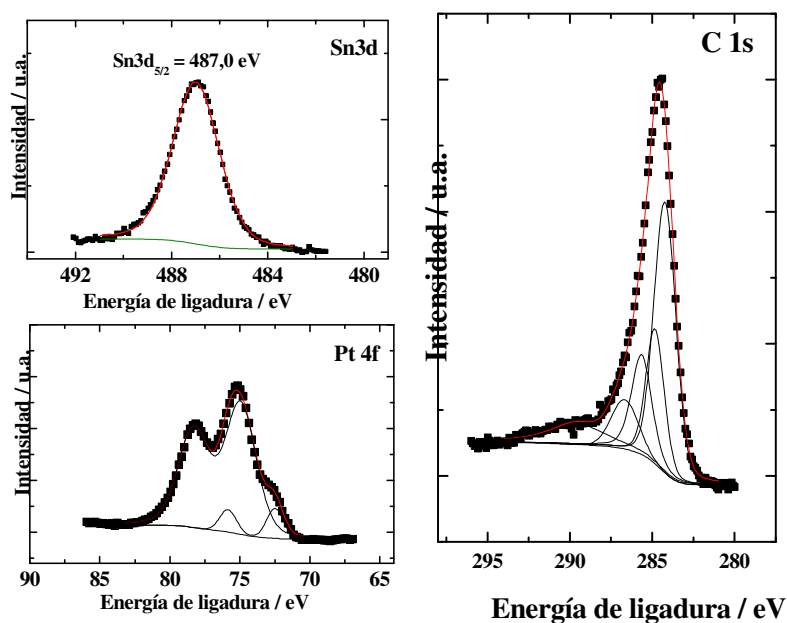


Figura 23. Espectros XPS de la muestra PtSn-bisulfito, regiones correspondientes a los niveles Sn 3d_{5/2} (A), Pt 4f (b) y C 1s (c).

3.4. Síntesis de Pt-Sn/C por el método coloidal con bisulfito

3.4.1. Descripción del método de síntesis

El método de Bönemann²⁶⁶ es un método coloidal para la preparación de nanopartículas metálicas estabilizadas por ligandos tetraoctilamonio. La síntesis se lleva a cabo a partir de las sales metálicas precursoras en THF anhidro y bajo atmósfera inerte mediante la técnica de Schlenk. La adición de un agente reductor, generalmente trietilborohidruro de tetraoctilamonio, $N(\text{Oct})_4[\text{BEt}_3\text{H}]$, provoca la co-reducción de los metales en forma de coloide, siendo un residuo del agente reductor el ligando protector.

La reacción que tiene lugar en el caso de partículas Pt-Sn con relación atómica 3:1 es la siguiente²⁶⁷:

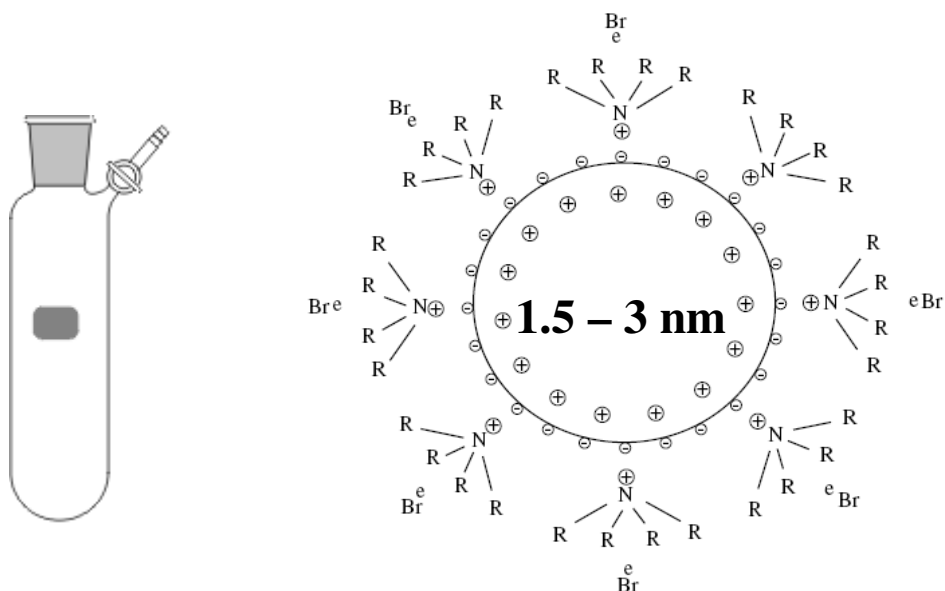


Figura 24. Matraz Schlenk (a) y esquema de un coloide estabilizado por ligandos tetraoctilamonio.

3.4.2. Descripción de la síntesis de catalizadores Sn-Pt por el método de Bönnemann

a) Preparación del agente reductor: el trietilborohidruro de tetraoctilamonio, $\text{N}(\text{Oct})_4[\text{BEt}_3\text{H}]$, se prepara por reacción de $\text{N}(\text{Oct})_4\text{Br}$ y $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ al mezclar ambos reactivos disueltos en THF en concentraciones de 1,2 M. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



La mezcla se mantuvo bajo agitación constante a temperatura ambiente durante 2 h y a continuación se dejó en reposo durante 16 horas a 0 °C, y se filtró el KBr precipitado. La disolución de $\text{N}(\text{Oct})_4[\text{BEt}_3\text{H}]$ en THF se conservó a 0 °C.

b) Síntesis de los coloides Pt-Sn: en un matraz Schlenk se introducen 0,4561 g de PtCl_2 (Johnson Matthey) y 0,1089 g de SnCl_2 anhidro (Fluka). El matraz se desgasifica y se pone bajo nitrógeno varias veces para eliminar el oxígeno. A continuación se añaden 100 ml de THF anhidro desoxigenado y purificado por destilación bajo N_2 , en el que se disuelven las sales y se agita durante 30 minutos a 50 °C. Posteriormente, se añade gota a gota el agente reductor, $\text{N}(\text{Oct})_4[\text{BEt}_3\text{H}]$, con un exceso de 8 a 1 sobre la cantidad estequiométrica para reducir el Pt y el Sn y se deja agitando durante 2h. Al poco rato, la coloración parda típica de las disoluciones de PtCl_2 en THF se oscurece, lo que indica la reducción del Pt.

c) El coloide se deposita sobre el soporte: la suspensión obtenida en el paso b) se mantiene bajo agitación durante 16 horas más. A continuación se añade acetona para eliminar el exceso BEt_3 y, posteriormente, la mezcla se adiciona sobre una suspensión de 0,6 g de carbón Vulcan XC-72R en THF bajo fuerte agitación y atmósfera de N_2 . Después de 12 horas se añade una pequeña cantidad de etanol absoluto, se decanta, se filtra a vacío y se lava repetidamente con acetona, isooctano, isopropanol y agua y se deja secar a 90 °C durante una noche en estufa.

El contenido metálico nominal de la muestra era del 40 % en peso con una relación atómica Pt/Sn = 3:1. Los análisis cuantitativos de TXRF indican que sólo se incorporó un 12,1 % en peso de Pt y 2,3 % de Sn, de donde se calcula que la relación atómica Pt/Sn del catalizador preparado mediante el método de Bönnemann, PtSn-Bon, es de 3,2.

3.4.3. Caracterización físico-química

La Figura 25 muestra micrografías de transmisión electrónica representativa de la muestra PtSn-Bönnemann. La imagen a muestra un área grande de la muestra y la correspondiente distribución de tamaños de partícula. El tamaño medio es de $2,5 \pm 2,3$ nm. Las micrografías muestran que se trata una muestra muy heterogénea, tanto en tamaño de partícula como en fases. La Figura 26 muestra micrografías de la muestra tomadas a mayores aumentos en las que se observan partículas de muy pequeño tamaño: 1,8 – 2,5 nm y partículas de mayor tamaño, entre 5 y 30 nm formando pequeños aglomerados.

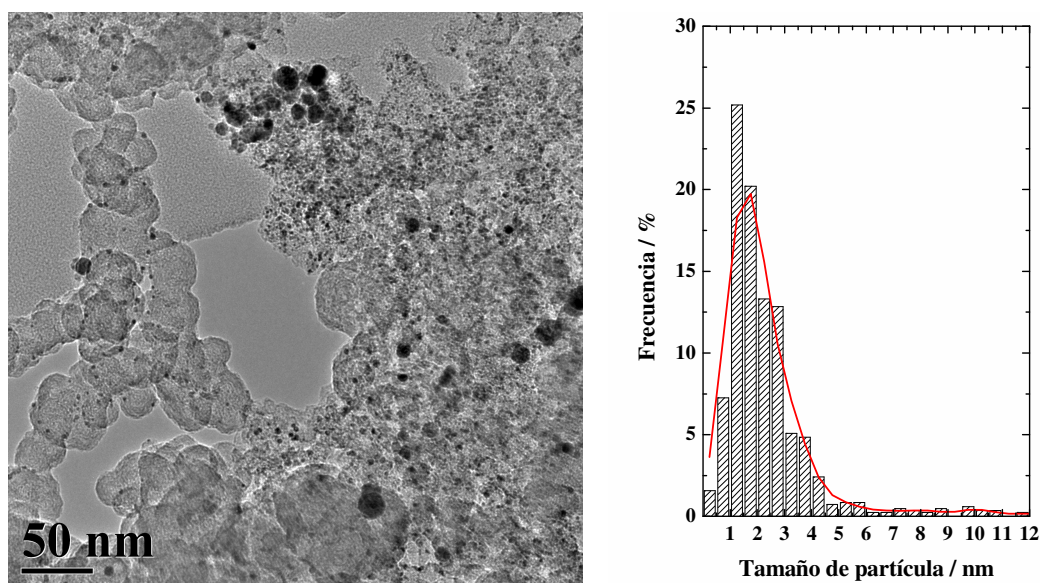


Figura 25. Micrografía TEM de la muestra PtSn-Bönnemann y distribución de tamaño de partícula.

Los análisis de EDX indican que las partículas pequeñas soportadas en el carbón están formadas por Pt principalmente ($> 97 \text{ \%}_{\text{at}} \text{ Pt}$). Las partículas más grandes, 5-20

III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

nm, tienen un contenido algo mayor de Sn ($3 < \%_{\text{at}} \text{Sn} < 10$) o son 100 % Sn, posiblemente SnO_2 . Los cristales de SnO_2 presentan maclas y muchos están crecidos sobre cristales de Pt.

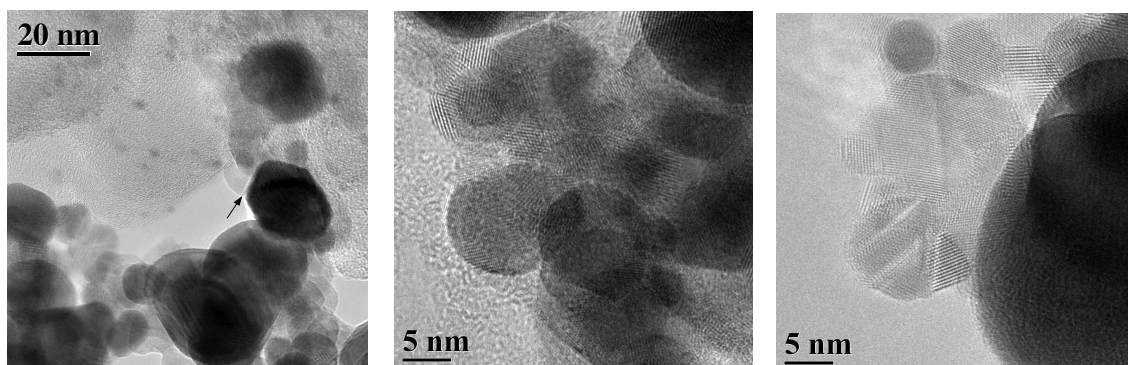


Figura 26. Micrografías TEM de zonas seleccionadas de la muestra PtSn-Bönnemann.

La Figura 27 muestra el patrón de difracción de la muestra PtSn-Bon. Se observan reflexiones debidas a tres fases, que se asignan a los planos 002 del carbón ($2\theta \sim 25,6^\circ$), a una fase cúbica centrada en las caras, fcc, del Pt o de una aleación Pt-Sn y del SnO_2 . La fase cúbica centrada en las caras tiene un parámetro de red de $3,927 \text{ \AA}$, lo que indica un bajo grado de aleación. El tamaño medio de cristal de la fase cúbica es de $14,1 \text{ nm}$, deducido de la aplicación de la ecuación de Scherrer en el pico de difracción correspondiente a los planos 220. El tamaño cristalino medio de la fase SnO_2 no puede calcularse por la baja intensidad de sus picos de difracción, lo que es indicativo de un pequeño tamaño de los dominios cristalinicos.

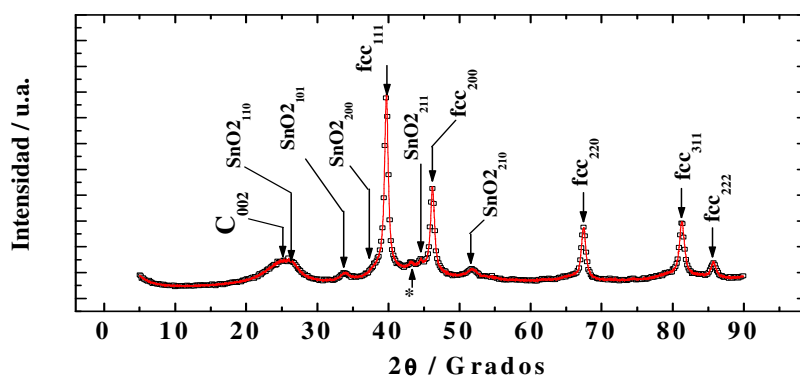


Figura 27. Patrón de difracción de la muestra PtSn-Bon.

La Figura 28 muestra los espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de los niveles C1s, Pt 4f y Sn 3d_{5/2} de la muestra PtSn-Bönnemann. El nivel C1s se deconvoluciona en cinco componentes que corresponden al carbón gráfico, que es asimétrico y se ajusta con dos picos, los grupos carbonilos, los grupos carboxilo/carbonato y el plasmón, correspondiente a la ionización de electrones deslocalizados en los orbitales π del grafito. El espectro del nivel Pt 4f puede descomponerse en tres componentes: 71,5 (53 %), 73,2 (32 %) y 75,1 eV (15 %), atribuidas a las especies Pt(0), Pt(II) y Pt(IV), respectivamente. El espectro del nivel Sn 3d_{5/2} únicamente se deconvoluciona en una especie que aparece a 487,2 eV y se asigna a SnO₂. La relación atómica Pt/Sn por XPS es de 0,9.

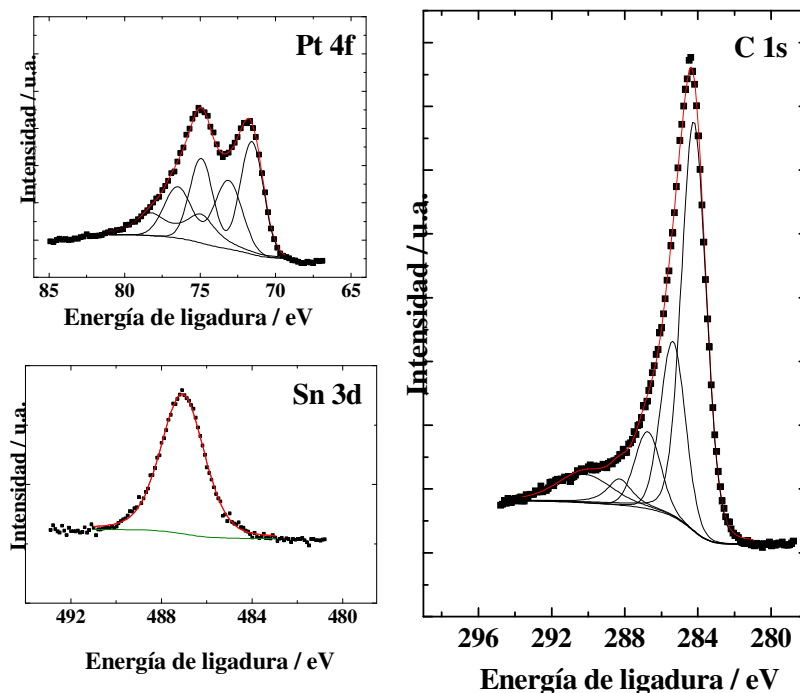


Figura 28. Espectros de XPS de los niveles C 1s, Pt 4f y Sn 3d_{5/2} de la muestra PtSn-Bönnemann.

3.5. Síntesis de Pt-Sn/C por el método de los polioles

3.5.1. Descripción del método de síntesis

El método de síntesis en poliol consiste en la reducción de las sales precursoras aprovechando el poder reductor del propio poliol, de forma que el poliol actúa como disolvente y como agente reductor al aumentar la temperatura de la mezcla. Puede ser considerado como un caso específico del método de síntesis en alcoholes o éteres²⁶⁸⁻²⁷¹. El método de los polioles fue originalmente patentado por Figlarz y col.²⁷² para la obtención de polvos metálicos, principalmente Ni, Cu, Co, Pb, Cd a partir de sus óxidos, hidróxidos o sales metálicas, con tamaños de partícula relativamente elevados (100 – 200 nm). Los polioles son carbohidratos que contienen varios grupos hidroxilo, de fórmula general $C_nH_{2n+2}O_n$. El poder reductor del poliol aumenta con la temperatura y la temperatura máxima viene marcada por la temperatura de ebullición del poliol empleado en la síntesis. Larcher²⁷³ publica un estudio termodinámico sobre la preparación de polvos metálicos y aleaciones en polioles a partir de óxidos e hidróxidos metálicos. El método ha sido ampliamente usado en la síntesis de partículas metálicas²⁷⁴⁻²⁷⁷ y de óxidos²⁷⁸.

Tras la publicación de la patente de Figlarz y col., el método es adoptado rápidamente por varios autores^{279,280} para la síntesis de partículas metálicas de Cu, Pt, Au, Pd, Ru e Ir, modificando el método con un agente protector que se coordina en la superficie de las partículas para constriñir su crecimiento y conseguir tamaños de partícula < 50 nm o controlar la forma de las partículas. Miyazaki y col.²⁸¹ preparan un catalizador soportado de Ru en alúmina a partir de la reducción de $RuCl_3$ disuelto en EG. La síntesis en una etapa, poniendo en suspensión el soporte, produce un catalizador con partículas de 5 nm bien dispersadas, mientras que si la síntesis se produce sin suspender el soporte, las partículas primarias de 5 nm se aglomeran dando lugar a aglomerados de 25 - 100 nm. Al mismo tiempo, Wang²⁸² publicaría un método basado en la reducción de sales de Pt, Rh y Ru en etilenglicol, controlando la concentración del precursor metálico entre 51 y 0,37 mmol·l⁻¹ y a pH 11, para producir nanopartículas metálicas de entre 1-3 nm de tamaño sin usar agentes protectores. Esto llevaría a aplicar el método del poliol a la síntesis de electrocatalizadores soportados en carbón para pilas

de combustible basados en Pt²⁸³, PtRu, PtW, PtPd, PtRuW, PtRuMo y PtSn²⁸⁴. Un reducido número de instituciones chinas en colaboración, entre los que se encuentran el Dalian Institute of Chemical Physics, publican numerosos trabajos sobre la síntesis de catalizadores PtSn/C mediante el método de los polioles²⁸⁵⁻²⁹⁵. Posteriormente, otros grupos comenzarán a utilizar el método de los polioles en la Universidad de McMaster (Canadá) para obtener catalizadores PtRu/C²⁹⁶ y también el Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Brasil) para la síntesis de catalizadores Pt/C, PtRu/C y PtSn/C²⁹⁷⁻³⁰¹, en el Institute of Materials Research and Engineering (Singapur)³⁰² y la Universidad de Princeton (Estados Unidos)³⁰³.

En general, el método de los polioles permite obtener catalizadores Pt/C con mejor dispersión que los métodos convencionales de impregnación-reducción con formaldehído²⁸⁷ o impregnación-reducción con borohidruro sódico²⁹⁴. No obstante, en el caso de los catalizadores PtSn/C no resulta una tarea sencilla establecer las condiciones óptimas de síntesis, ni establecer con claridad las fases obtenidas según qué condiciones. Las condiciones de síntesis vienen marcadas por los siguientes elementos:

- a) NaOH/pH: mientras que las partículas de Pt son estables, la aglomeración de las partículas de Ru y Rh sólo puede evitarse trabajando a pH elevado²⁸². Bock observa en el caso de partículas de Pt y PtRu la disminución del tamaño medio de las partículas con el pH²⁹⁶. Para las partículas de SnO₂ obtenidas a partir de SnCl₂ en etilenglicol se observa la misma dependencia del tamaño con el pH. A pH > 7 no se forma SnO₂²⁹⁰. Para Wang²⁸² los grupos OH adsorbidos en las partículas evitan su aglomeración por repulsión electroestática. Para Bock²⁹⁶, las moléculas del disolvente parcialmente oxidadas, por ejemplo, el ácido oxálico, se coordinan a la superficie de las partículas y actúan como agentes protectores.
- b) Agua: produce un aumento del tamaño medio de partícula del Pt^{277, 296} y del SnO₂²⁸². La cantidad mínima de agua necesaria para que se forme SnO₂ a partir de SnCl₂ en etilenglicol es del 0,3 % en volumen²⁸².
- c) Tiempo: el tamaño de partícula crece con el tiempo que se mantenga la mezcla a elevada temperatura²⁹⁰.
- d) Calefacción por microondas: la distribución de tamaño de partícula es más ancha si la mezcla se calienta por microondas²⁷⁷.

- e) Procedimiento: si en una primera etapa se calienta SnCl_2 en etilenglicol, se deja enfriar y se añade H_2PtCl_6 , calentando en una segunda etapa se obtiene Pt y SnO_2 ²⁹¹. El calentamiento del etilenglicol conteniendo H_2PtCl_6 y SnCl_2 conduce principalmente a la formación de aleación PtSn_x ²⁹¹, de PtSn_x y SnO_x amorfo²⁸⁴ ó PtSn_x y SnO_2 cristalino²⁹⁹ o a un catalizador con un contenido en Sn seis veces inferior al nominal³⁰³, según distintos autores.
- f) Borboteo de N_2 : el uso de N_2 no se contempla en la patente original del método²⁷², pero algunos autores lo usan para preservar una atmósfera inerte sin oxígeno que pudiera oxidar las partículas metálicas y otros como gas de arrastre para eliminar del medio de reacción los subproductos derivados de la oxidación del poliol²⁹⁰. Bock²⁹⁶ afirma que autores anteriores a él propusieron que el N_2 era el agente reductor, aunque las referencias que cita para justificar tal afirmación no indican realmente que el N_2 sea el agente reductor.

3.5.2. Descripción de la síntesis

En esta síntesis de catalizadores Pt-Sn soportados siguiendo el método de los polioles se usará etilenglicol (EG). El etilenglicol (ReagentPlusTM, > 99%, Aldrich), es un poliol lineal que contiene dos átomos de carbono. Su punto de ebullición es 194 °C. La Figura 29 es un esquema del montaje experimental. Las síntesis se llevaron a cabo en un matraz de fondo redondo de tres bocas sumergido en un baño termostatzado. Un borboteador permite desplazar el oxígeno por N_2 y un refrigerante minimiza la pérdida de disolvente durante la síntesis a alta temperatura. La tercera boca se utiliza para la inyección de reactivos, según el método usado.

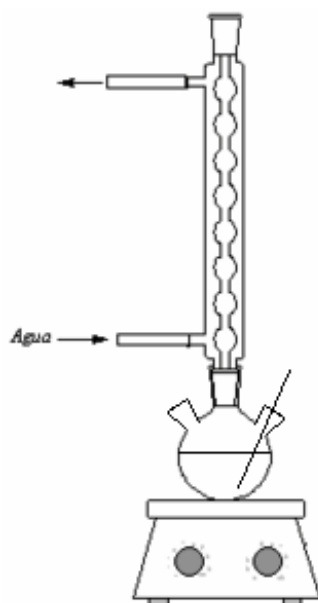


Figura 29. Esquema del montaje experimental para la síntesis en poliol.

Varias metodologías serán empleadas para sintetizar muestras PtSn/C con relación atómica Pt/Sn = 3:1 y un contenido metálico nominal del 40 % en peso. La Tabla 6 resume los parámetros de síntesis de los catalizadores obtenidos por la ruta de síntesis de los polioles. Estas síntesis se describen a continuación:

Metodo A) ó método de síntesis en una etapa: 0,8447 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Jonson Matthey, 39,41 % en peso de Pt) y 0,1070 g SnCl_2 anhidro (Alfa Aesar) se disuelven en 50 ml de etilenglicol conteniendo NaOH disuelto en concentración 1 M (~ pH 11). Se borbotea N_2 durante 15 min. para desplazar el oxígeno. A continuación se añade una suspensión sonicada de 0,6 g carbón (Vulcan XC-72R) en etilenglicol, NaOH 1M, bajo atmósfera de N_2 y agitación. El borboteo de N_2 se mantiene durante toda la síntesis para preservar una atmósfera inerte y retirar los productos de reacción. La mezcla se calienta a $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta $140\text{ }^\circ\text{C}$ o hasta ebullición (~ $190\text{ }^\circ\text{C}$) y se mantiene a esa temperatura durante 1h.

Metodo A_{ac}) ó método de síntesis en una etapa con agua: igual que el método A pero el medio de síntesis es etilenglicol con un 10 % en volumen de agua.

III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

Metodo B) ó método de inyección de los precursores en caliente: una suspensión sonicada de 0,6 g de carbón en 30 ml de etilenglicol/NaOH 1M en la que se ha borboteado previamente nitrógeno durante 15 minutos para desplazar el oxígeno. El borboteo de nitrógeno y la agitación se mantienen durante toda la síntesis. La suspensión se calienta a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta ebullición y en ese momento, se añade gota a gota una disolución de 0,8447 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0,1070 g SnCl_2 anhidro en 20 ml de etilenglicol/ NaOH 1M a temperatura ambiente. Una vez añadida toda la disolución de etilenglicol con las sales, la mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos a ebullición.

En todos los procedimientos la mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se centrifuga para separar el disolvente y se lava repetidamente con isopropanol y agua. Los catalizadores se secan durante una noche a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una estufa. Las muestras se etiquetan como $\text{EG}_{\text{ac}}^{\text{i}}$, indicando, el superíndice “i” el método de síntesis: A ó B, y “ac”, el uso de agua en el medio de síntesis.

Tabla 6. Resumen de los parámetros de síntesis de los catalizadores Pt-Sn por el método de los polioles y análisis por TXRF cuantitativo.

Nomenclatura	Agua	T / $^{\circ}\text{C}$	$\text{Pt}_{\text{at}}/\text{Sn}_{\text{at}}$ nom.	TXRF		
				%Sn	%Pt	$\text{Pt}_{\text{at}}/\text{Sn}_{\text{at}}$
$\text{EG}^{\text{A}}\text{-140}$	No	140	3:1	0,2	16,7	43
$\text{EG}^{\text{A}}\text{-190}$		190	3:1	0,4	9,1	14
$\text{EG}_{\text{ac}}^{\text{A}}\text{-140}$	10 % _v	140	3:1	0,2	14,0	42
$\text{EG}^{\text{B}}\text{-190}$	No	190	3:1	4,8	36,0	4,5

3.5.3. Resultados de la síntesis

3.5.3.1. Resultados del método A (síntesis en una etapa)

La Tabla 7 recoge los parámetros más relevantes de las síntesis de catalizadores PtSn/C obtenidos por el método A a partir de disoluciones de SnCl_2 y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en etilenglicol a 140 °C y a 190 °C, y en etilenglicol a 140 °C con un 10 % en volumen de agua. En todos los casos el contenido de Sn y Pt medidos por TXRF son inferiores a las cantidades nominales. La cantidad de Pt encontrada en las muestras es aproximadamente el 50 %. La cantidad de Sn es entre 5 y 14 veces inferior a la nominal. Las diferencias entre los valores nominales y obtenidos por TXRF se atribuyen a la disolución parcial de los óxidos de los metales en el medio de síntesis EG/NaOH. La presencia de EG remanente en el catalizador a pesar de los lavados puede contribuir también a aumentar esa diferencia.

Tabla 7. Síntesis de catalizadores Pt-Sn por el método de los polioles y análisis por TXRF cuantitativo.

Nomenclatura	Agua	T / °C	Pt _{at} /Sn _{at} Nominal	TXRF		
				%Sn	%Pt	Pt _{at} /Sn _{at}
EG ^A -140	No	140	3:1	0,2	16,7	43
EG ^A -190		190	3:1	0,4	9,1	14
EG ^A _{ac} -140	10 % _v	140	3:1	0,2	14,0	42

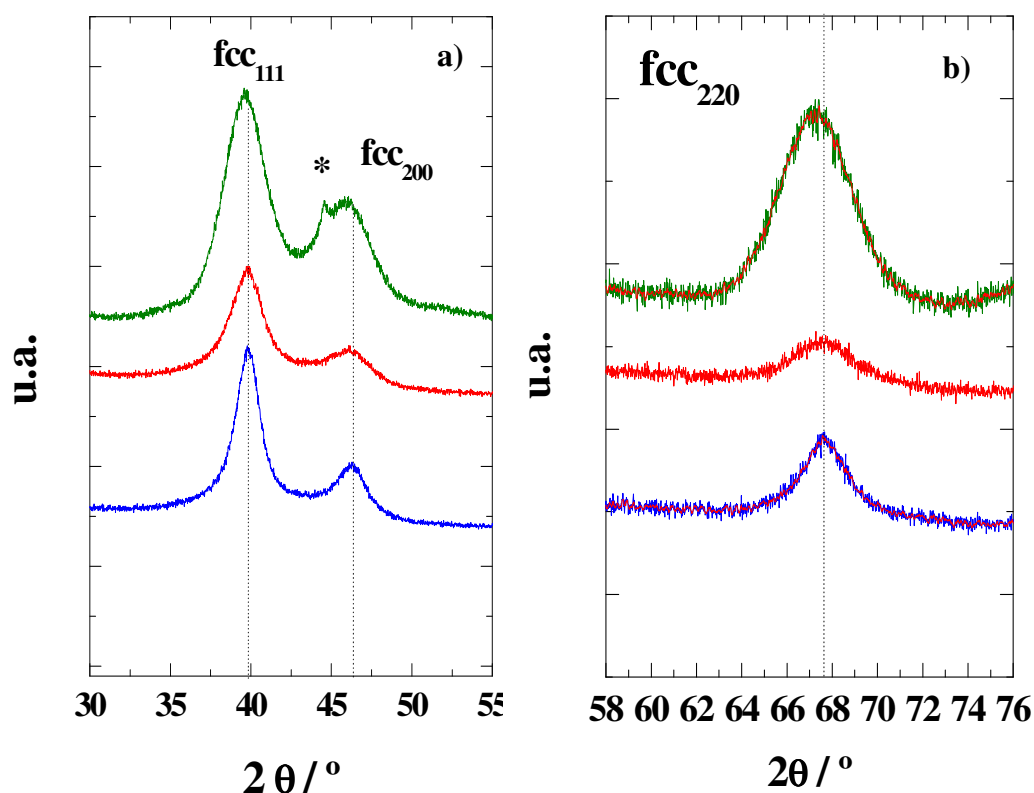


Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de las muestras EG^A-190 (verde), EG^A-140 (rojo) y EG^A_{ac}-140 (azul) correspondientes a los picos de difracción 111_{fcc} y 200_{fcc} (a) y 220_{fcc} (b). El asterisco indica una reflexión debida al acero del portamuestras.

La Figura 30 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras EG^A-140, EG^A_{ac}-140 y EG^A-190. Todas las muestras exhiben una reflexión a 24,8 ° debida a los planos 002 del carbón usado como soporte y los picos de difracción típicos de la fase cúbica centrada en las caras del Pt. La Tabla 8 resume los parámetros más relevantes de las fases cristalinas observadas por difracción de rayos X, los tamaños medios de partícula por TEM y los valores medios de composición atómica Sn/Pt+Sn obtenidos por EDS. Se calcularon los parámetros de red de las estructuras cúbicas presentes en todas las muestras mediante una regresión lineal a partir de la relación existente entre los espaciados interplanares, los índices de Miller y el parámetro de red, *a*, detallada en el apartado del Procedimiento Experimental (Apartado 2.3, pág. 45). El error relativo asociado a los valores calculados es inferior al 0,1 % en todos los casos.

III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas a 140 °C presentan una fase fcc con un parámetro de red de 3,916 Å, igual a la del Pt nanoparticulado²⁵⁹. No obstante, la muestra sintetizada a 190 °C presenta un parámetro de red mayor, igual a 3,937 Å. Este aumento refleja una disolución parcial de Sn en la estructura cúbica del Pt, dilatando su red debido a su mayor tamaño atómico. En estas muestras no se detecta SnO₂ o ninguna otra fase mediante difracción de rayos X. Aplicando la ecuación de Scherrer a la reflexión 220, que no tiene interferencia del soporte, se obtienen los tamaños de partícula medios. El tamaño de partícula de la muestra EG^A-140 es 2,4 nm, significativamente menor que el de la muestra sintetizada en EG con un 10 % en volumen de agua, EG^A_{ac}-140, que es de 4,0 nm. El tamaño aumenta con la temperatura de síntesis de 2,4 nm a 3,3 nm a 140 °C y 190 °C, respectivamente.

Tabla 8. Datos obtenidos por difracción de rayos X, microscopía de transmisión de electrones y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

Nomenclatura	a (Å)	d ₂₂₀ (nm)	d _{TEM} ± σ (nm)	%at Sn ± d.s.
EG ^A -140	3,916 ± 0,002	2,4	2,4 ± 0,8	2 ± 1 %
EG ^A -190	3,937 ± 0,003	3,3	3,3 ± 1,3	3 ± 2 %
EG ^A _{ac} -140	3,916 ± 0,002	4,0	4,2 ± 1,0	2 ± 1 %

La Figura 31 muestra micrografías TEM y las distribuciones de tamaño de partícula de las muestras sintetizadas por el método A, sin agua, a 140 °C y 190 °C, EG^A-140 y EG^A-190, y con agua a 140 °C, EG^A_{ac}-140. Las partículas se encuentran homogéneamente distribuidas sobre el carbón, los aglomerados no son frecuentes y las distribuciones de tamaño de partícula son muy estrechas, con desviaciones estándar entre 0,8 y 1,3 nm. La cuarta columna de la Tabla 8 recoge los valores medios de los tamaños de partícula de estas muestras derivadas del análisis TEM de más de 500 partículas, y siguen una tendencia muy similar a la calculada por difracción de rayos X: 2,4, 3,3 y 4,2 nm de las muestras EG^A-140, EG^A-190 y EG^A_{ac}-140, respectivamente. La quinta columna de la Tabla 8 recoge los valores medios de la composición atómica Sn/Pt+Sn a partir de al menos 10 zonas diferentes de la misma muestra, con las respectivas desviaciones estándar. Los valores, entre 2 y 3 %at de Sn son mucho

menores que el valor nominal, 25 %, y son acordes con los valores obtenidos por TXRF. Mediante el análisis de las muestras por HR-TEM no se detectaron partículas de SnO_2 y los análisis EDS coinciden con el bajo contenido de Sn detectado por TXRF.

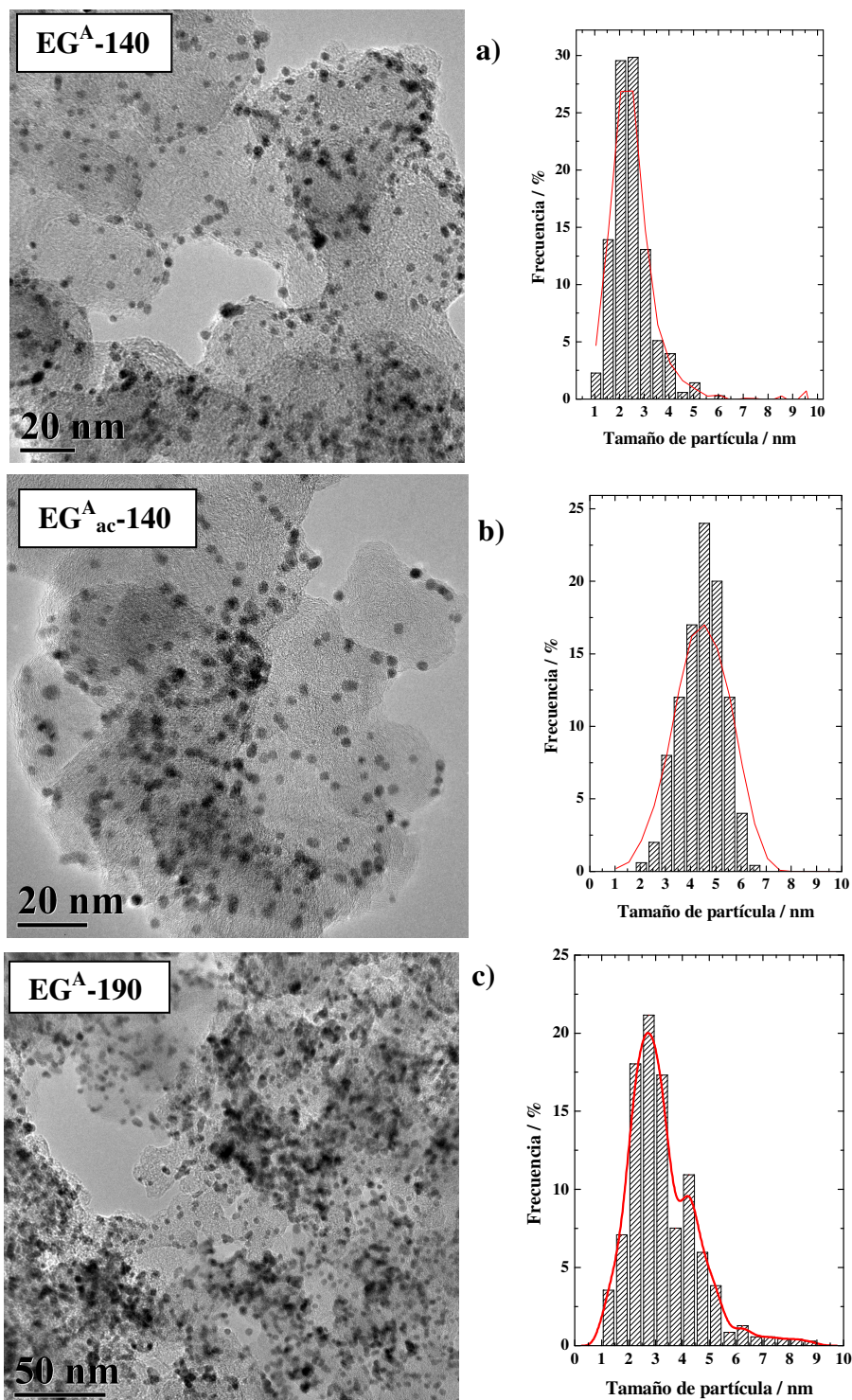


Figura 31. Micrografías de transmisión electrónica e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los catalizadores (a) $\text{EG}^{\text{A}}\text{-140}$, (b) $\text{EG}^{\text{A}}_{\text{ac}}\text{-140}$ y (c) $\text{EG}^{\text{A}}\text{-190}$.

La Tabla 9 resume los datos obtenidos mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. El espectro correspondiente al nivel Pt 4f se identifican las contribuciones de especies de Pt (IV), Pt(II) y Pt(0) a energías de enlace de ~74,7, 72,9 y 71,5 eV, respectivamente. Las abundancias atómicas relativas de cada especie son distintas en cada muestra, siendo Pt(0) la que contribuye con alrededor del 50 % de la señal. El espectro del nivel Sn 3d sólo revela una única especie en todas las muestras que aparece a una energía de ligadura de 486,5 eV. Esta especie se asigna a Sn metálico²⁶².

Tabla 9. Análisis por XPS de los electrocatalizadores sintetizada mediante el método de los polioles mediante el procedimiento en una etapa. Los valores entre paréntesis corresponden a la abundancia atómica de cada especie.

Electrocatalizador	Pt 4f	Sn 3d	Pt _{at} /10 ⁻³ ·C _{at}	Sn _{at} /10 ⁻³ ·C _{at}	Pt _{at} /Sn _{at}
EG ^A -140	71,5 (34)	486,5 (100)	22,0	1,5	15
	72,8 (43)				
	74,9 (23)				
EG ^A -190	71,6 (47)	486,5 (100)	16,4	2,7	6
	72,9 (39)				
	74,3 (12)				
EG ^A _{ac} -140	71,4 (54)	486,6 (100)	19,3	1,1	17
	73,0 (24)				
	74,4 (22)				

La relación atómicas superficiales Pt/C es de $22 \cdot 10^{-3}$ Pt_{at}/C_{at} para EG^A-140 y disminuye con la temperatura, EG^A-190 o el agua EG^A_{ac}-140, lo que puede relacionarse directamente con la disminución de la dispersión metálica o el aumento del tamaño de partícula de acuerdo con los datos de TEM y por rayos X. La relación atómica Pt/Sn es de 15 en la muestra EG^A-140, similar a la de la muestra EG^A_{ac}-140. La síntesis a 190 °C resulta en una disminución en la relación Pt/Sn, logrando un mayor contenido de Sn en la muestra EG^A-190. La tendencia en la composición atómica con respecto a las condiciones de síntesis medida por XPS es idéntica a la obtenida por TXRF y EDX. Los valores Pt/Sn obtenidos por XPS son algo menores posiblemente debido a un enriquecimiento superficial de Sn.

En dos de las preparaciones, se partió de disoluciones monometálicas de SnCl_2 ó H_2PtCl_6 en EG/NaOH, siguiendo el método A sin agua. En el caso de la preparación conteniendo únicamente la sal precursora de Sn, no se observó la formación de ningún sólido. En el caso del Pt sí se observó la formación de partículas en suspensión. La Figura 32 muestra micrografías de transmisión electrónica representativas de la muestra de Pt sin soportar obtenida al calentar una disolución de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en EG. La disolución se vuelve negra opaca, indicativo de la reducción del Pt y formación de partículas en suspensión. La reducción del Pt ocurre a temperaturas entre 90-110 °C o entre 120 y 140 °C, según se emplee EG ó EG/NaOH 1M. En ambos casos, la reducción del Pt ocurre de forma casi instantánea. Las micrografías muestran aglomerados de 0,5 – 2,0 μm de tamaño. Las imágenes de alta resolución, Figura 32b y Figura 32c, muestran que los aglomerados están compuestos por partículas de 3-5 nm. Wang²⁸² usaba un pH elevado para evitar la formación de aglomerados en el caso de Ru y Rh, pero las partículas de Pt no tendían a glomerarse a ningún pH. Por el contrario, los datos presentados indican que el soporte juega un papel muy importante para evitar la aglomeración de las partículas formadas. El tamaño medio de las partículas no soportadas obtenidas en EG sin NaOH es 4,5 nm, mientras que el tamaño medio de las partículas de Pt obtenidas en EG/NaOH 1M es de 2,4 nm. Este resultado está de acuerdo con los de Bock²⁹⁶.

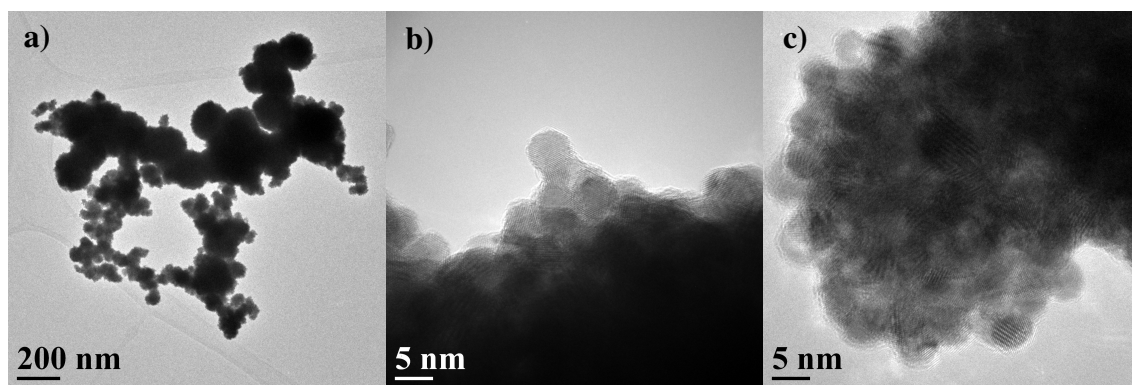
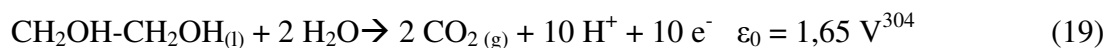


Figura 32. Micrografías de transmisión electrónica de Pt sin soportar obtenido por el método del poliol.

La ecuación (19) es la semirreacción de reducción del etilén-glicol suponiendo que se oxida totalmente a CO_2 . La ecuación de Nerst indicaría para esta reacción, que el

poder reductor del etilenglicol aumentaría en medios fuertemente básicos, causando que la velocidad de nucleación de los cristales de Pt sea mucho mayor que la velocidad de crecimiento de los mismos. Por tanto, cabe esperar los efectos vistos: disminución de la temperatura de reducción del Pt y disminución del tamaño cristalino.



3.5.3.2. Resultados del método B (dos etapas)

Los análisis de fluorescencia de rayos X cuantitativo de la muestra $\text{EG}^{\text{B}}-190$ revelan un contenido de Sn y Pt del 4,8 y 36,0 % en peso, respectivamente. La relación atómica Pt/Sn que se deduce de estos valores es de 4,5, ligeramente superior al nominal, que era 3, pero muy superior a los valores obtenidos en el método A.

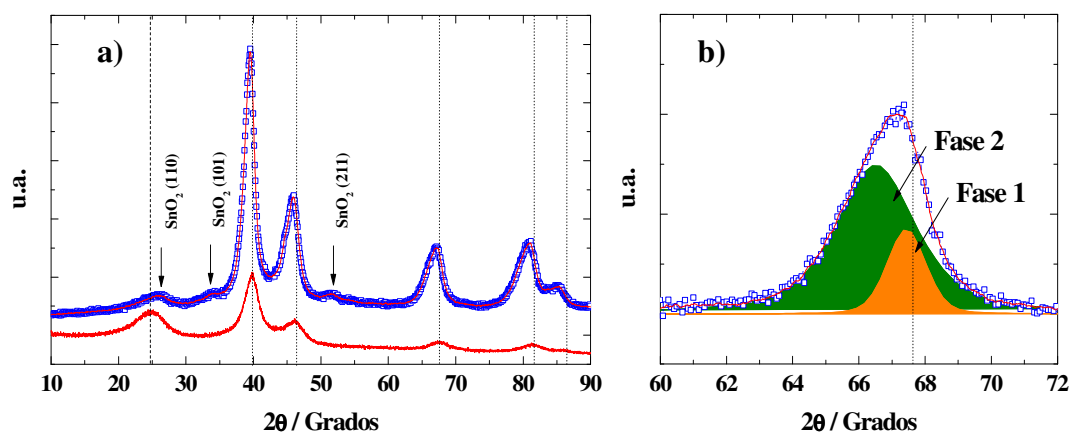


Figura 33. (a) Patrones de difracción de las muestras $\text{EG}^{\text{B}}-190$ (azul) y $\text{EG}^{\text{A}}-140$ (rojo) y (b) pico de difracción 220 de la muestra $\text{EG}^{\text{B}}-190$ descompuesta en dos contribuciones. Las líneas punteadas indican la posición de las reflexiones correspondientes a una fase fcc con parámetro de red igual a 3,916 Å, y la línea de segmentos indica la posición de la reflexión 002 debida a los planos gráfiticos del soporte.

La Figura 33a es el patrón de difracción del catalizador $\text{EG}^{\text{B}}-190$. Se detectan las reflexiones correspondientes a una fase cúbica centrada en las caras, el pico de difracción la correspondiente a los planos 002 del carbón, y otras reflexiones a ángulos

III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

20 26,6, 33,9 y 51,8°, que se asignan a una fase de SnO₂ (PDF#041-1445). La Figura 33b muestra el pico de difracción correspondiente a los planos 220 de la fase cúbica centrada en las caras. Se observa claramente una forma asimétrica del pico, que revela la existencia de, al menos, dos fases cristalinas con la misma estructura: Fase 1 y Fase 2. La Tabla 10 recoge los parámetros de red y el tamaño medio de estas fases calculados a partir del difractograma de rayos X. Ambas fases fcc presentan parámetros de red mayores que los del Pt y se atribuyen a una disolución parcial de Sn en la estructura del Pt, dilatando su estructura debido a su mayor tamaño atómico. Estas dos fases se asignan a aleaciones PtSn_x con distintos contenidos de Sn.

Tabla 10. Parámetros de red y tamaños medios de partícula del catalizador EG^B-190.

	a (Å)	d (nm)
Fase 1	3,969 ± 0,005	3,4
Fase 2	3,925 ± 0,004	9,7

La Tabla 11 recoge los resultados de las medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X del catalizador EG^B-190. El nivel Pt 4f está compuesto por la contribución de tres especies de Pt: Pt(0), Pt(II) y Pt(IV) a 71,3, 72,8 y 74,3 eV, siendo la más abundante, con un 58 %, la de Pt(0). El espectro del nivel Sn 3d puede desconvolucionarse en dos especies. La especie con energía de ligadura 486,4 eV se atribuye a Sn (0) aleado con Pt y la especie con energía de ligadura 487,8 eV se atribuye a SnO₂²⁶². Estos datos coinciden con las fases encontradas por difracción de rayos X.

Tabla 11. Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X del electrocatalizador EG^B-190 y relaciones atómicas superficiales. Los valores entre paréntesis corresponden a la abundancia porcentual de cada especie.

Electrocatalizador	Pt 4f	Sn 3d	Pt _{at} /10 ⁻³ ·C _{at}	Sn _{at} /10 ⁻³ ·C _{at}	Pt _{at} /Sn _{at}
EG ^B -190	71,3 (58)	486,4 (74)	26,8	22,0	1,2
	72,8 (30)	487,8 (25)			
	74,3 (12)				

La Figura 34 muestra las micrografías de transmisión electrónica representativas del catalizador EG^B-190 y su distribución de tamaño de partículas. En esta muestra, partículas primarias de entre 3 y 7 nm forman agregados de 10-20 nm. La Figura 35 muestra una imagen de alta resolución de uno de estos agregados. El análisis de las imágenes de alta resolución muestra partículas con distinta estructura cristalina. Los espaciados interplanares del SnO₂, 110, 101 y 200 son 3,34 Å, 2,63 Å y 2,36 Å, respectivamente, mayores que los del Pt, 111, 200, iguales a 2,21 Å y 1,91 Å, respectivamente, por lo que estas dos fases son fácilmente distinguibles a partir de una imagen de alta resolución. Los espaciados interplanares de la fase de Pt sólo aumentan un 3 % cuando el Sn se introduce en la estructura del Pt, hasta formar la aleación Pt₃Sn, y, por tanto, no es posible diferenciarlas en la imagen.

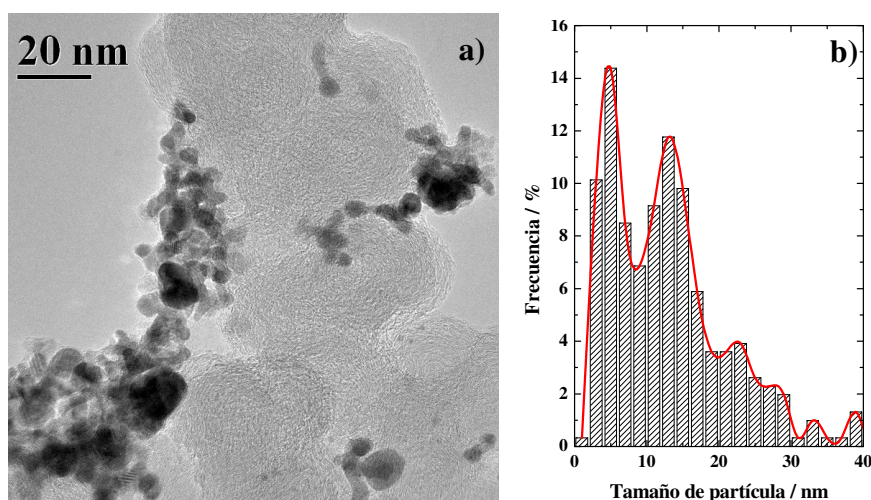


Figura 34. (a) Micrografías de transmisión electrónica; (b) histograma de distribución de tamaño de partícula del catalizador EG^B-190 (b).

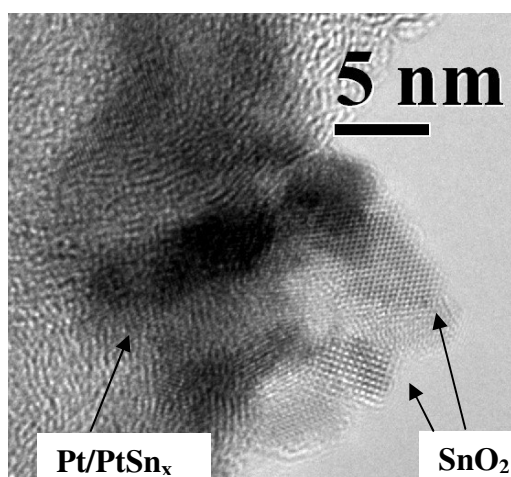


Figura 35. Micrografía HR-TEM del catalizador EG^B-190.

3.5.4. Discusión

La cantidad de Sn finalmente incorporada en los catalizadores mediante el método de los polioles siguiendo el procedimiento A es muy baja. No obstante, nuestros resultados están de acuerdo con otros trabajos publicados por Mann³⁰³, acerca del bajo contenido de Sn incorporado por este método, alrededor de un sexto del valor nominal. Por el contrario, siguiendo el método B, el contenido de Sn retenido en la muestra es elevado y se obtienen aleaciones PtSn_x y SnO₂. Muchos autores que han trabajado con éste método también llegan a la conclusión de que en los catalizadores obtenidos por éste método existen aleaciones PtSn_x, que detectan por difracción de rayos X y depósitos de SnO_x, cristalinos o amorfos²⁹⁷⁻³⁰¹.

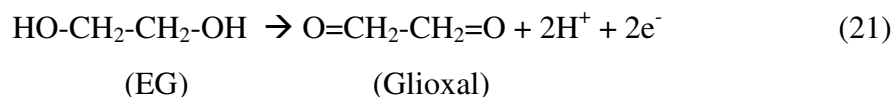
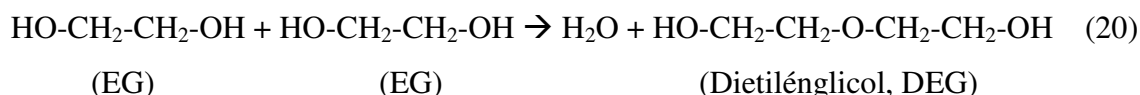
Los experimentos detallados a continuación se llevaron a cabo para tratar de entender los resultados obtenidos, especialmente el bajo contenido de Sn retenido en las muestras:

1. *Experimentos con EG:* 50 ml de EG se calientan hasta ebullición. A los 30 min. la disolución se torna amarillenta. El cambio ocurre más rápido si el EG contiene NaOH ó agua. Además el pH es < 7. Otra consecuencia

de añadir agua, es que se reduce el punto de ebullición de la mezcla, por ejemplo, el punto de ebullición del EG se reduce de 194 °C a 184 °C al añadir un 3,4% molar de agua (1,1 %_v) a 760 mmHg³⁰⁵. Aunque la solubilidad de NaOH es elevada en etilenglicol, el pH máximo es 11, pero si se añade agua puede alcanzarse pH 13. Tras calentar, el pH es 3 y 9 para las mezclas sin y con NaOH 1M. Esto indica que el NaOH se consume.

2. *Experimentos con EG + SnCl₂*: tras calentar se observa el mismo color amarillento que sin SnCl₂ disuelto. En ninguno de estos casos se obtuvo precipitado:
 - EG + SnCl₂
 - EG + SnCl₂·2H₂O
 - EG/1M NaOH + SnCl₂
3. *Experimentos con EG + SnCl₂ + C*: 50 ml de EG/NaOH 1M con SnCl₂ y C a ebullición. El sólido lavado con isopropanol y agua presenta un 0,1 % de Sn, frente al 6% nominal. El nivel Sn3d medido por XPS presenta una energía de ligadura de 487,5 eV, que se asigna a especies Sn(II)/Sn(IV).

En la literatura se ha especulado sobre la formación de un coloide amarillo atribuido a la formación de SnO₂ al calentar EG con SnCl₂·2H₂O disuelto²⁹¹. No obstante, los experimentos aquí presentados no soportan tal conclusión. La coloración amarillenta se debe a cambios en la estructura del disolvente, debidos a deshidratación, esterificación y reacciones que dan lugar a productos como el glioxal (experimento 1):



El glioxal es de color amarillo y sus puntos de fusión y ebullición son 15 y 51 °C, respectivamente. Este tipo de moléculas pueden precipitar y ser confundidos con coloides metálicos si se caracterizan mediante microscopía electrónica de transmisión a bajos aumentos. Otro dato importante es que estas reacciones dan lugar a la aparición de agua y a cambios importantes en el pH el medio de reacción.

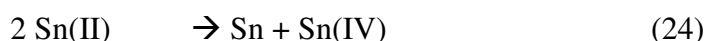
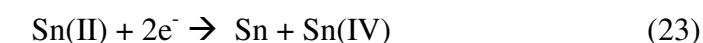
En este punto, cabe preguntarse cuál es el estado real del SnCl_2 disuelto en el medio de síntesis: EG/NaOH. Se sabe que el SnCl_2 en agua se hidroliza, precipitando el hidroxiclورو, Sn(OH)Cl , sólido blanco³⁰⁶. La hidrólisis se evita añadiendo HCl ³⁰⁷, formándose el anión tricloroestannil, SnCl_3^- , estable en disolución, o añadiendo una base, formándose entonces especies estannito, SnO_2^{2-} . No obstante, en EG el SnCl_2 , al igual que en otros disolventes dados como la acetona, la piridina o el DMSO, forma un aducto piramidal tipo $\text{SnCl}_2\text{X}^{308,309}$. La pregunta ahora sería cómo se puede formar óxido de Sn(IV), SnO_2 , a partir de clورو de Sn(II) disuelto en etilenglicol, que es un agente reductor. Las moléculas originadas en la degradación térmica del EG, como el glioxal o el ácido oxálico²⁹⁶, son agentes complejantes del Sn(II) ³¹⁰. El agua puede ser el causante de la oxidación de las especies de Sn(II) a Sn(IV). Especies de Sn(II) como el hidroxiclورو de estaño, Sn(OH)Cl , los estannitos, SnO_2^{2-} y los óxidos hidratados de Sn(II) en medio acuoso o expuestos al aire evolucionan espontáneamente a estannatos, SnO_4^{4-} y SnO_2^{308} . Ninguna de estas rutas parece funcionar en nuestros experimentos, ya que no observamos la formación de SnO_2 . Únicamente el método B permite fijar cantidades elevadas de Sn.

La oxidación de Sn(II) a Sn(IV) es relativamente sencilla, ya que el Sn(II) tiene un carácter reductor moderado. En medio básico y caliente, su poder reductor aumenta y, por tanto, también aumenta su tendencia a oxidarse^{311,312}. La reducción del Sn(II) a Sn(0) es, por consiguiente, difícil. Figlarz²⁷² en su patente del método de obtención de polvos metálicos a partir de clóruos e hidróxidos metálicos propone una serie de metales para los que el método funciona, entre los que no se encuentra el Sn. De hecho indica específicamente que no se puede obtener Sn metálico con el método patentado. Larcher²⁷³ trabaja con etilenglicol ($T_b = 194\text{ °C}$), dietilenglicol ($T_b = 245\text{ °C}$) y trietilenglicol ($T_b = 285\text{ °C}$), que permite aumentar la temperatura de trabajo, pero

tampoco obtiene Sn metálico. Kurihara³¹³ usa SnO como precursor, en lugar de SnCl₂ y sí que afirma obtener Sn metálico.

A pesar de que el método de reducción en poliol permite la co-reducción de dos metales con distinto potencial de reducción, el mecanismo de co-reducción no es posible entre metales que no se reducen individualmente²⁷³, por lo que la reducción de Sn(II) y Pt(IV) no es probable. Además, el Sn(II) en medio ácido, estabilizado como anión tricloroestannil, SnCl₃⁻, es ligeramente reductor y es capaz de reducir el Pt(IV) a Pt(II). Otro grupo de reacciones dan lugar a complejos de Pt(II) y el anión SnCl₃⁻. Aunque estas reacciones de reducción y complejación entre Sn(II) y Pt(IV) y Pt(II) en medio acuoso son bien conocidas, no se encontró literatura al respecto cuando el medio es etilénglicol.

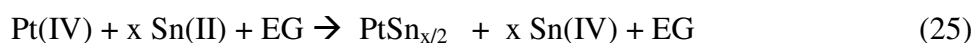
La presencia simultánea de especies de Sn(0) y Sn(II)/Sn(IV) en las muestras obtenidas por el método B de los polioles sugiere una reacción de dismutación. Se denomina reacción de dismutación a la reacción redox mediante la cual una misma especie sufre simultáneamente una reacción de reducción y otra de oxidación. En el caso del Sn:



Las reacciones de dismutación son conocidas en distintos compuestos de Sn(II). La dismutación del SnCl₂ en aire ocurre entre 295 y 530 °C³¹⁴. La dismutación del SnO ocurre en aire o en atmósfera inerte a partir de los 300 °C^{315,316}. También se conoce la dismutación de especies de Sn disueltas en medio acuoso: en medio básico³¹⁷, los estannitos, SnO₂²⁻, dismutan al calentar a Sn(0) y estannatos, SnO₄⁴⁻, y en medio ácido, el anión tricloroestannil, SnCl₃⁻, dismuta a temperatura ambiente en la superficie del Pt³¹⁸⁻³²⁰.

Resumiendo, la síntesis por el método A, en el que se parte de una mezcla de EG, NaOH, C, SnCl₂ y H₂PtCl₆ incorpora muy poco Sn. Sólo a 190 °C se detecta un ligero aumento de la catnidad de Sn fijado en el catalizador, que sigue siendo muy

inferior al valor nominal. Por el método B, en el que una disolución de SnCl_2 y H_2PtCl_6 en EG se inyecta sobre una mezcla de EG y C a ebullición produce un catalizador con un contenido de Sn cercano al nominal. Se encuentran por XPS dos especies de Sn en el catalizador obtenido por el método B: Sn(0) y Sn(IV) . En las muestras obtenidas por el método A únicamente se encontró una especie de Sn mediante el análisis del nivel interno $\text{Sn } 3d_{5/2}$. El mecanismo de reacción en el método de los polioles para la síntesis de catalizadores de PtSn/C no está claro en la literatura consultada y además existen evidencias de una baja reproducibilidad. El trabajo aquí mostrado conduce a concluir que la reacción de dismutación de Sn(II) puede darse durante la síntesis del catalizador por el método B, simultáneamente junto a la reducción de las especies de Pt disueltas (método B). La co-reducción de Pt y Sn en forma de aleación PtSn_x es posible a través de la reacción de dismutación (25):



El mecanismo de dismutación ha sido empleado también para explicar porqué es posible la síntesis de Fe metálico a partir de Fe(II) y no a partir de Fe_2O_3 ó Fe(OH)_3 mediante el método del poliol^{321,322}.

3.6. Síntesis de Pt-Sn/C por impregnación

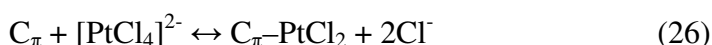
3.6.1. Descripción del método de síntesis

La impregnación es una técnica de preparación de catalizadores ampliamente usada en la industria³²³. La IUPAC clasifica la técnica de impregnación como un caso específico de técnica de deposición, que consiste en depositar un componente catalítico sobre un soporte producido separadamente³²⁴. En este trabajo se ha empleado la técnica de impregnación con exceso de disolvente, en la que los precursores precursores son incorporados al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de sus sales precursoras tras evaporación a sequedad el disolvente. El sólido recuperado tras la impregnación es un sólido primario o precursor de catalizador que debe pasar por las etapas necesarias para transformar las especies depositadas sobre el soporte, en las especies activas.

Los factores más relevantes en la técnica de impregnación son la carga metálica a depositar sobre el soporte, la concentración de sales precursoras en la disolución impregnante, la naturaleza y carga eléctrica de los iones precursores, el pH de la disolución impregnante, el punto isoelectrico del soporte, la cantidad y naturaleza de los centros de adsorción de los iones metálicos en el soporte. El pH_{PZC} es fundamental para elegir el pH de la disolución y la sal más apropiada en la que el átomo metálico esté convenientemente como anión o como catión, para maximizar su interacción con el soporte³²⁵. Cuando el soporte, sea un óxido o carbón, se suspende en agua, se genera una doble capa eléctrica en su superficie debido a la adsorción o desorción de H^+ o grupos OH^- , dependiendo de la naturaleza de la superficie del soporte y del pH. En ausencia de la adsorción específica de otros iones distintos de H^+ y OH^- , se define punto de carga cero (*“Point of Zero Charge”, PZC*) como el pH al que la superficie del soporte no porta carga neta. Para $pH < pH_{PZC}$ sobre la superficie del carbón se adsorberían H^+ , quedando cargada positivamente y favoreciendo la adsorción de aniones frente a la de cationes por atracción y repulsión entre cargas de distinto signo; para $pH > pH_{PZC}$ la adsorción de cationes será favorecida frente a la de los aniones³²⁶. El pH_{PZC} del carbón Vulcan XC-72 usado como soporte es 8,6³²⁷. Si la disolución impregnante contiene una sal que contenga el Pt en el anión, como es el caso del ácido hexacloroplatínico, el pH ácido favorecerá su impregnación.

La interacción de los iones metálicos con la superficie del soporte puede ser de cuatro tipos³²⁸:

1. Coordinación: sustitución de un ligando, p.e. un Cl⁻, de la esfera de coordinación del ión metálico por un grupo oxigenado de la superficie del carbón o coordinación en sitios >C=C<, C_π, más favorable para especies de Pt(II) que para especies de Pt(IV):



2. Intercambio iónico: cuando el soporte presenta iones que son sustituidos por iones del metal.
3. Adsorción física: cuando la interacción entre el metal y el soporte se debe a fuerzas de Van der Waals.
4. Interacción redox: oxidación del carbón soporte a óxidos de carbono en la superficie y/o gaseosos, y reducción de los iones metálicos:



Es conocido que los aniones [PtCl₆]²⁻ interaccionan con la superficie del carbón, se reducen a [PtCl₄]²⁻, y son estabilizados en los sitios C_π, impidiendo su reducción a Pt(0). Los factores que determinan la competición entre la reducción de especies M(II) y la coordinación C_π sobre el carbón que contribuirán a la maximización de la proporción de especies M(0)/M(II) han sido determinados para el Pd³²⁸:

- a) Alta temperatura
- b) Disolvente: el agua favorece M(0) y los disolventes orgánicos apolares favorecen las especies M(II).
- b) Ausencia de agentes oxidantes
- d) Ausencia de iones que aumenten el potencial de reducción M(II)/M(0).

- e) Presencia de iones que tiendan a adsorberse en los centros C_π del carbón.
- f) Destrucción de los centros superficiales ácidos, C_π , dadores de electrones y alta concentración de los centros básicos u oxigenados.
- g) Limitaciones difusionales: disoluciones diluidas y baja agitación
- h) Bajo grado de saturación en la superficie del carbón.

Atendiendo a la morfología de las partículas formadas sobre el soporte, Wieckowski³²⁸ distingue entre partículas primarias y partículas secundarias. Las partículas primarias se originan por interacción redox con la superficie del carbón, miden de 2-4 nm y se agrupan formando nidos de 6-15 partículas, lo que resulta en su sinterización tras el tratamiento térmico en hidrógeno. Las partículas secundarias se forman por reducción de los complejos $Pt(II)-C_\pi$, que se distribuyen de forma muy uniforme y, al reducirlos en hidrógeno, dan lugar a elevadas distribuciones de partículas metálicas. Las isothermas de adsorción de H_2PtCl_6 en carbón relacionan la concentración de Pt en disolución con la cantidad de Pt adsorbido. El Pt adsorbido en el equilibrio aumenta asintóticamente con la concentración en disolución hasta aproximadamente $0,2 \text{ g}_{Pt} \cdot l^{-1}$, concentración a partir de la cuál no aumenta la cantidad de Pt adsorbido que es entre 5 y 15 % en peso de Pt, según el soporte de carbón^{329,330}. Cuando el contenido de Pt es inferior al 0,5 % en peso, únicamente se detectan partículas primarias de Pt. Entre 1 y 10 % en peso de Pt, se detectan partículas secundarias³²⁵. Cuando el contenido metálico que se desea soportar es superior al límite de adsorción del carbón, que, por término general, es inferior al 15% en peso, se formarán depósitos de gran tamaño correspondientes a la cristalización de H_2PtCl_6 al eliminar el disolvente. Estos cristales darán lugar a cristales de Pt de gran tamaño ($> 20 \text{ nm}$) al descomponerlos en atmósfera reductora. Los métodos de impregnación-reducción química con alcohol, éteres, ácido fórmico, hidrazina, o borohidruro sódico, entre otros agentes reductores, conducen igualmente a distribuciones de partícula anchas debido a que reducen las partículas primarias y secundarias soportadas en el carbón de pequeño tamaño, al igual que las sales de Pt en disolución en condiciones en la que la velocidad de crecimiento de los cristales es superior a la velocidad de nucleación, favoreciendo la reducción de Pt formando cristales de gran tamaño ($> 20 \text{ nm}$), a no ser que se usen agentes limitadores de la estructura.

3.6.2. Descripción de la síntesis

Una disolución de 0,8447 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Jonson Matthey, 39,41 % en peso de Pt) y 0,1070 g de SnCl_2 anhidro (Alfa Aesar), fuertemente acidulada con HCl (37 %, PRS, Panreac) 3M se pone en contacto con 0,6 g de carbón Vulcan XC-72R en un volumen total de 50 ml por gramo de catalizador. El disolvente se retira por rotoevaporación a 70 °C. El sólido obtenido se seca a 90 °C en un horno durante 12 h y se etiquetó como $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$. La Tabla 12 resume la nomenclatura, los tratamientos y composición nominal de las muestras preparadas. Se trata de tres alíquotas de carbón impregnadas con disoluciones monometálicas de SnCl_2 , H_2PtCl_6 y bimetálica de SnCl_2 y H_2PtCl_6 . Las muestras monometálicas se estudian para entender la interacción de las sales precursoras con el soporte de carbón. El sólido primario impregnado con la disolución bimetálica de Pt y Sn, $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$, es dividido en distintas alícuotas. Cada alícuota es sometida a diferentes tratamientos térmicos: flujo de 10% H_2/He 2h a 250 °C, $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{H}_2}$; calcinado en aire 2h a 250 °C, $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$; calcinado en aire 2h a 250 °C y posterior flujo de 10% H_2/He 2h a 250 °C, $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2-\text{H}_2}$; lavado con agua y centrifugación, seguida de calcinado en aire 2h a 250 °C, $\text{PtSn}^{\text{Lavado}}_{\text{O}_2}$, y por precipitación hidrolítica, $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2-\text{H}_2}$.

Tabla 12. Resumen de los tratamientos, composición por EDS y nomenclatura de las muestras preparadas a partir de $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$.

Contenido metálico	Muestra	Tratamientos	$\text{Pt}_{\text{at}}:\text{Sn}_{\text{at}}$
Sn	$\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$	<i>Secado</i>	0:1
	$\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$	<i>Aire 2h @ 250°C</i>	0:1
Pt	$\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$	<i>Secado</i>	1:0
	$\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$	<i>Aire 2h @ 250°C</i>	1:0
	$\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$	<i>Secado</i>	3:1
	$\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{H}_2}$	<i>H₂/He 2h @ 250°C</i>	3:1
Pt, Sn	$\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$	<i>Aire 2h @ 250°C</i>	3:1
	$\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2-\text{H}_2}$	<i>1. Aire 2h @ 250°C 2. H₂/He 2h @ 250°C</i>	3:1
	$\text{PtSn}^{\text{Lavado}}_{\text{O}_2}$	<i>1. Lavado 2. Aire 2h @ 250°C</i>	3:1
	$\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2-\text{H}_2}$	<i>1. Lavado en rotavapor 2. Aire; 250°C ; 2h</i>	3:1
		<i>3. H₂/He 10vol.%; 250°C</i>	

Los tratamientos de lavado y precipitación hidrolítica consisten en:

- $\text{PtSn}^{\text{Lavado}}_{\text{O}_2}$ (lavado): una alícuota de $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ se lavó varias veces con agua, separando el sobrenadante mediante centrifugado. El sobrenadante adquiere una coloración amarillenta que recuerda a las disoluciones de H_2PtCl_6 . El sólido recuperado se seca y se calienta en aire a $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta los $300\text{ }^\circ\text{C}$ en estático durante 2h.
- $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ (precipitación hidrolítica): una alícuota de $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ se lavó con agua, separando el sobrenadante por rotoevaporación a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Se repite el lavado hasta que el destilado tiene $\text{pH} \sim 6$. El sólido recuperado se seca a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y se calcina en aire a $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta los $300\text{ }^\circ\text{C}$ en estático y en flujo de $10\%\text{H}_2/\text{He}$ durante 2h a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Estos tratamientos se desarrollan para dar solución a la pérdida de Sn observada en las muestras tratadas mediante descomposición térmica en atmósferas de H_2 y/o O_2 .

3.6.3. Caracterización físico-química

La Figura 36 muestra las derivadas de los perfiles termogravimétricos de la muestra $\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2 e H_2/N_2 y de la muestra $\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2 . La Tabla 13 resume las temperaturas y porcentajes de pérdida de masa del análisis termogravimétrico de estas muestras. La derivada de la curva termogravimétrica indica con claridad la velocidad de pérdida de masa y sirve para identificar claramente los procesos de pérdida de masa que en el perfil termogravimétrico original pudieran aparecer solapados. Los mínimos en la derivada del perfil termogravimétrico indican la temperatura a la que la velocidad de pérdida de masa es máxima para un proceso de pérdida de masa determinado.

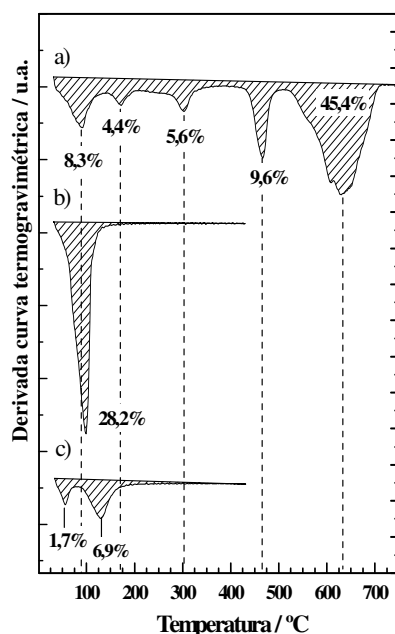


Figura 36. Derivadas de los perfiles termogravimétricos de la muestras Pt^{Imp}_{Fresco} en O₂/N₂ (a) y en H₂/N₂ (b) y de la muestra Pt^{Imp}_{O₂} en H₂/N₂ (c).

La derivada del perfil termogravimétrico de la muestra Pt^{Imp}_{Fresco} en O₂/N₂ revela la existencia de cinco procesos de pérdida de masa. A 92 °C se pierde un 8,3 % atribuido a la deshidratación de la muestra. A 170 °C se pierde un 4,4 % atribuido a HCl. A partir de los 300 °C comienza la reducción de las especies de Pt. Entre 290 °C y 310 °C se pierde un 5,6 % de Cl₂ por eliminación reductiva de las especies PtCl₄ y un 9,6 % a 465 °C por otro proceso de eliminación reductiva de las especies PtCl₂. Los procesos de eliminación reductiva de Cl₂ provocan una reducción progresiva de las especies PtCl₄ a PtCl₂ y de estas a Pt metálico³³¹. A 500 °C la masa de la muestra corresponde a Pt más el carbón de soporte. A partir de 550 °C tiene lugar la combustión del carbón (45,4 %), por lo que el residuo, 26,6 %, está formado fundamentalmente por Pt. El peso remanente a 500 °C es de 72,1 % y corresponde únicamente a Pt + C, de donde se puede obtener que el Pt soportado es del 37,0 % sobre carbón.

Tabla 13. Resumen de los procesos de pérdida de masa del catalizador Pt^{Imp}_{Fresco} en O_2/N_2 y en H_2/N_2 y de la muestra $Pt^{Imp}_{O_2}$ en H_2/N_2 .

Procesos de pérdida de masa / °C (%)					
Pt^{Imp}_{Fresco} en O_2/N_2		Pt^{Imp}_{Fresco} en H_2/N_2		$Pt^{Imp}_{O_2}$ en H_2/N_2	
92 °C (8,3%)...	H ₂ O		H ₂ O		H ₂ O
170 °C (4,4%)...	HCl	98 °C (28,2%)...	HCl	56 °C (1,7 %)...	Cl ₂
300 °C (5,6%)...	Cl ₂		Cl ₂		
465 °C (9,6%)...	Cl ₂			130 °C (6,9 %)...	Cl ₂
550°C (45,5%)...	CO ₂				
Total (%):	73,4	Total (%):	28,2	Total (%):	8,5
Residuo (%):	26,6	Residuo (%):	71,8	Residuo (%):	91,5

La derivada del perfil termogravimétrico de la muestra Pt^{Imp}_{Fresco} en H_2/N_2 presenta un único pico de pérdida de masa del 28,2 % respecto a la masa inicial de muestra a 98 °C. Esta pérdida de masa se atribuye a varios procesos que en H_2/N_2 ocurren simultáneamente: deshidratación, eliminación de HCl y eliminación reductiva de Cl₂. El residuo es del 71,8 % del peso inicial. Se considera que el residuo tras el tratamiento en H_2/N_2 está constituido únicamente por Pt y C. Este residuo es del 72,1 %.

La derivada del perfil termogravimétrico de la muestra $Pt^{Imp}_{O_2}$ en H_2/N_2 muestra dos procesos de pérdida de masa. El primero de ellos ocurre a 56 °C y el segundo a 130 °C, dando lugar a pérdidas del 1,7 y 6,9 % del peso inicial. El primer proceso de pérdida de masa se asocia a la deshidratación y eliminación reductiva de Cl₂ de las especies PtCl₄ remanentes en la muestra. El segundo proceso es la eliminación reductiva de Cl₂ de las especies PtCl₂.

La Figura 37 muestra las derivadas de las curvas termogravimétricas de la muestra $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2 y en H_2/N_2 y de la muestra $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2 . La Tabla 14 resume las temperaturas a las que la velocidad de pérdida de masa es máxima y las pérdidas de masa asociadas a cada proceso.

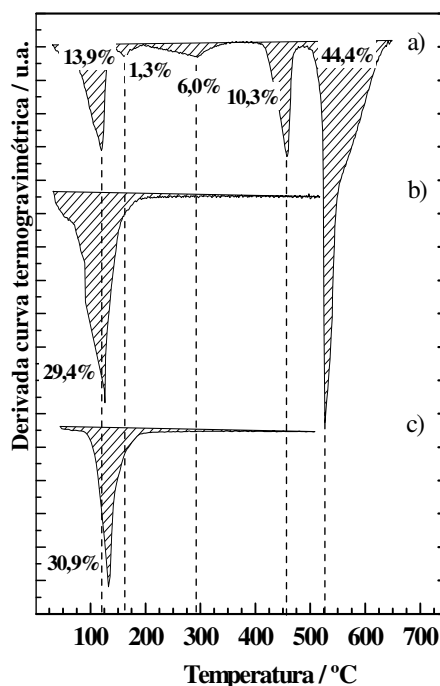


Figura 37. Derivadas de los perfiles termogravimétricos de la muestras $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2 (a) y en H_2/N_2 (b) y de la muestra $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2 (c).

III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

Tabla 14. Resumen de los procesos de pérdida de masa del catalizador $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2 y en H_2/N_2 y de la muestra $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2 .

Procesos de pérdida de masa / °C (%)					
$\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2		$\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en H_2/N_2		$\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2	
119°C (13,9%)...	H_2O		H_2O		H_2O
159°C (1,3%)...	HCl	125 °C (29,4)...	HCl	133°C(30,9 %)...	HCl
294 °C (6,0%)...	Cl_2		Cl_2		Cl_2
457°C (10,3%)...	Cl_2				
527°C (44,4%)...	CO_2				
Total (%):	75,9	Total (%):	29,4	Total (%):	30,9
Residuo (%):	24,1	Residuo (%):	70,6	Residuo (%):	69,1

La derivada de la curva termogravimétrica de la muestra $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ indica la presenta cinco procesos de pérdida de peso en flujo de O_2/N_2 . El mínimo a 119 °C correspondería a la pérdida de un 13,9 % de peso por deshidratación de la muestra. A 159 °C se pierde un 1,3 % en forma de HCl . Las pérdidas de Cl_2 por eliminación reductiva tiene lugar a 294 °C y a 457 °C, para las especies PtCl_4 a PtCl_2 y PtCl_2 a Pt metálico, respectivamente^{332,333}. La combustión del carbón comienza en esta muestra a una temperatura ligeramente inferior a los 500 °C. La combustión del carbón deja un residuo del 24,1 % del peso inicial de la muestra, atribuido al Pt y al Sn , cuyo estado sería SnO_2 y Pt metálico. Poco antes del inicio de la combustión del carbón, el peso de la muestra es del 68,5 %, que se atribuye al metal soportado en carbón. Teniendo en cuenta el residuo tras la combustión del carbón, se calcula que la carga metálica de la muestra, como $\text{Pt} + \text{SnO}_2$, es del 35,2 %.

La muestra $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en H_2/N_2 presenta un único pico de pérdida de peso a 133 °C que se atribuye a tres procesos simultáneos: deshidratación, pérdida de HCl y

eliminación reductiva de Cl_2 . El residuo se debe a Pt y Sn metálicos más el soporte de carbón, que equivale al 69,1 % del peso inicial.

La Figura 38 muestra las derivadas de los perfiles termogravimétricos de la muestra $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2 y en H_2/N_2 y de la muestra $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2 . La Tabla 15 resume los procesos de pérdida de peso. La muestra $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2 pierde el 6,9 % del peso entre 120 °C y 400 °C. La pérdida de peso se asocia a la transformación de los aniones SnCl_3^- en $\text{SnCl}(\text{OH})$ y en SnO_2 . La pérdida de peso puede corresponder a diferentes especies como Cl_2 , HCl y H_2O .

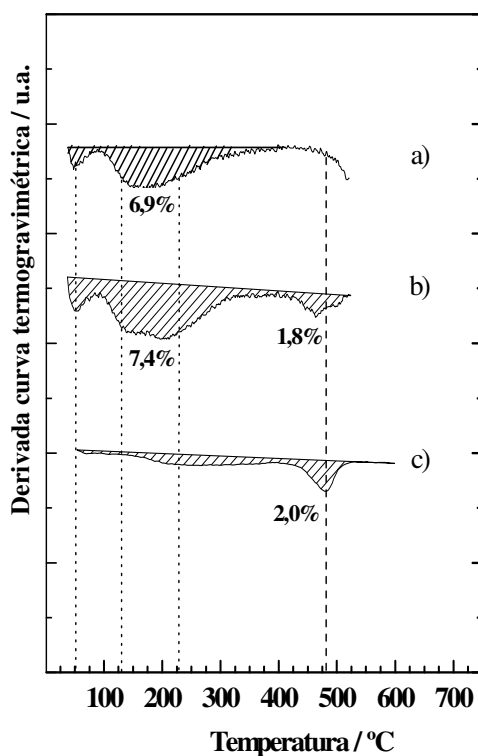


Figura 38. Derivadas de los perfiles termogravimétricos de las muestras $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2 (a) y en H_2/N_2 (b) y de la muestra $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2 (c).

La muestra $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en H_2/N_2 presenta dos pérdidas de peso. La primera del 7,4 % entre 100 °C y 400 °C; la segunda pérdida del 1,8 % ocurre a 467 °C. El primer proceso de pérdida de peso se asocia a la descomposición de las especies $\text{SnCl}_3^- / \text{SnCl}(\text{OH})$, para formar posiblemente SnO_2 por descomposición térmica incluso en atmósfera

III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

reductora. El SnO_2 se reduce a Sn metálico a 467 °C. La muestra $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2 presenta un único pico de pérdida de masa a 480 °C, correspondiente a la reducción de especies SnO_2 .

Tabla 15. Resumen de los procesos de pérdida de masa del catalizador $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2 y en H_2/N_2 y de la muestra $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2 .

Procesos de pérdida de masa / °C (%)					
$\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en O_2/N_2		$\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ en H_2/N_2		$\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ en H_2/N_2	
	H_2O		H_2O		
160°C (6,9%)...	HCl	178 °C (7,4)...	HCl	480°C(2,0 %)...	H_2O
	Cl_2	467 °C (1,8)...	Cl_2		
Total (%):	6,9	Total (%):	9,2	Total (%):	30,9
Residuo (%):	93,1	Residuo (%):	90,8	Residuo (%):	69,1

Los análisis termogravimétricos proporcionan una información fundamental sobre la descomposición térmica de las especies soportadas en la etapa de impregnación. Los abundantes datos se resumen en los siguientes puntos:

- La descomposición de las especies soportadas de Pt en la muestra $\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ ocurre en flujo de O_2/N_2 de forma progresiva en varias etapas, y en flujo de H_2/N_2 ocurre de forma casi instantánea en una única etapa. La descomposición en flujo de H_2/N_2 depende del tratamiento anterior de la muestra: la reducción de las especies de Pt ocurre a mayor temperatura si la muestra se trata previamente en flujo de O_2/N_2 (muestra $\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$).
- La descomposición de las especies soportadas de Sn en la muestra $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ entre temperatura ambiente y 400 °C ocurre de igual manera en flujo de O_2/N_2 o H_2/N_2 , dando lugar a SnO_2 . El SnO_2 se reduce a 480 °C aproximadamente en flujo de H_2/N_2 , independientemente del tratamiento

previo de la muestra fresca, es decir, las especies SnO_x en la muestra $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2}$ se reducen en flujo de H_2/N_2 a 480 °C.

- La descomposición térmica de las especies de Sn y Pt soportadas en la muestra $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ no se corresponde a la suma de los perfiles termogravimétricos de las muestras monometálicas. El proceso de pérdida de peso a 90-120 °C asignado en principio a la deshidratación de la muestra, tiene una extensión mayor en $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ (13,9 %), que en la muestra monometálica de Pt (8,3 %). Las pérdidas de HCl y Cl_2 por eliminación reductiva de las especies PtCl_4 a PtCl_2 es menor en $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ comparado con la extensión de estos procesos en $\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$. Por el contrario, la extensión de la eliminación reductiva de Cl_2 de especies PtCl_2 a Pt metálico a ~460 °C es mayor en la muestra bimetalica. Existe una interacción redox entre las especies de Pt(IV) y Sn(II) en disolución que da lugar a una mayor concentración relativa de especies Pt(II). Además, no se observa ningún proceso de pérdida de masa a la temperatura de reducción del SnO_2 , por lo que es posible que ocurra una reducción directa de SnO_2 a Sn metálico por acción del Pt, para dar lugar, posiblemente a aleaciones Sn-Pt a menores temperaturas que la de reducción del SnO_2 .

La Tabla 16 contiene los valores de energía de ligadura del nivel Pt4f de las muestras $\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ y $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ y del nivel Sn 3d de las muestras $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ y $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$, medidos por XPS (Figura 39). El nivel Pt 4f está formado por dos especies de Pt, con energía de ligadura a 72,4 y a 74,7 eV, que se asignan a Pt(II) y Pt(IV), respectivamente. El 20 % del Pt depositado sobre el carbón en la muestra sin tratar, $\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$, es Pt(II), y aumenta al 50 % en $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$. Estos datos confirman que parte de los aniones $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ se reducen en la superficie del carbón o por reacción con iones SnCl_3^- .

Tabla 16. Energías de ligadura en eV y abundancias atómicas superficiales de las muestras $\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$, $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ y $\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$.

	$\text{Pt}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$	$\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$	$\text{Sn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$
Pt4f	72,4 (19) 74,7 (81)	72,7 (49) 74,4 (51)	(-)
Sn3d	(-)	487,2 (100)	487,2 (100)

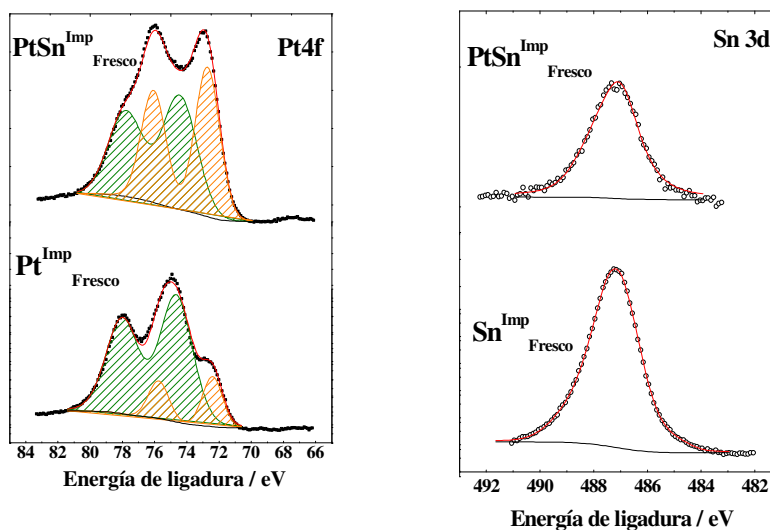


Figura 39. Espectros XPS de los niveles internos Pt 4f (a) y Sn 3d_{5/3} (b).

La Figura 40 muestra una selección de micrografías de transmisión electrónica del precursor de catalizador, $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$, y de los catalizadores activados en hidrógeno, $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ y PtSn_{H_2} . La muestra $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ presenta aglomerados de entre 20-50 nm, señalados con flechas blancas. No obstante, la imagen de alta resolución insertada en la Figura 40a revela la existencia de partículas de muy pequeño tamaño, < 1,5 nm, aparentemente no cristalinas y otros depósitos amorfos de Pt-Sn-Cl que se detectan por EDX al hacer incidir el haz sobre las partículas de carbón que aparentemente no tienen partículas soportadas. La Figura 41 muestra las distribuciones de tamaño de partícula de las micrografías de la Figura 40. Los tamaños medios de partícula y las correspondientes desviaciones estándar de las muestras $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$, $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{H}_2}$ y $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ son $1,3 \pm 0,8$ nm, $5,9 \pm 7$ nm y $4,0 \pm 2$ nm, respectivamente.

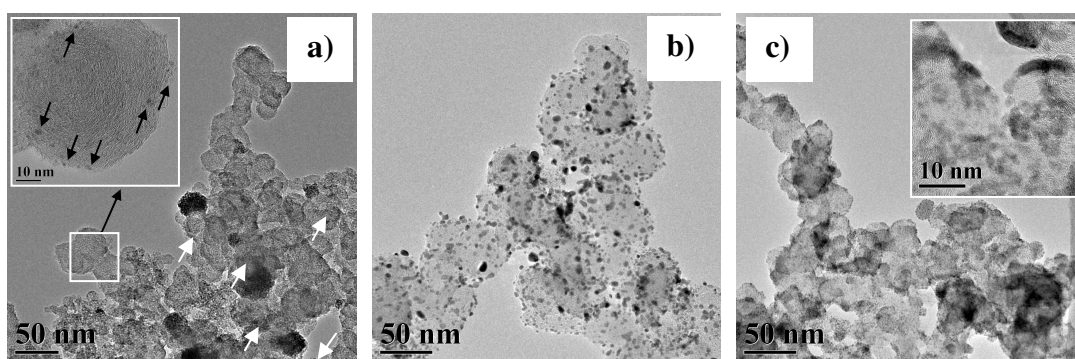


Figura 40. Micrografías de transmisión electrónica: $\text{PtSn}_{\text{Fresco}}^{\text{Imp}}$ (a), $\text{PtSn}_{\text{H}_2}^{\text{Imp}}$ (b) y $\text{PtSn}_{\text{O}_2\text{-H}_2}^{\text{Imp}}$ (c).

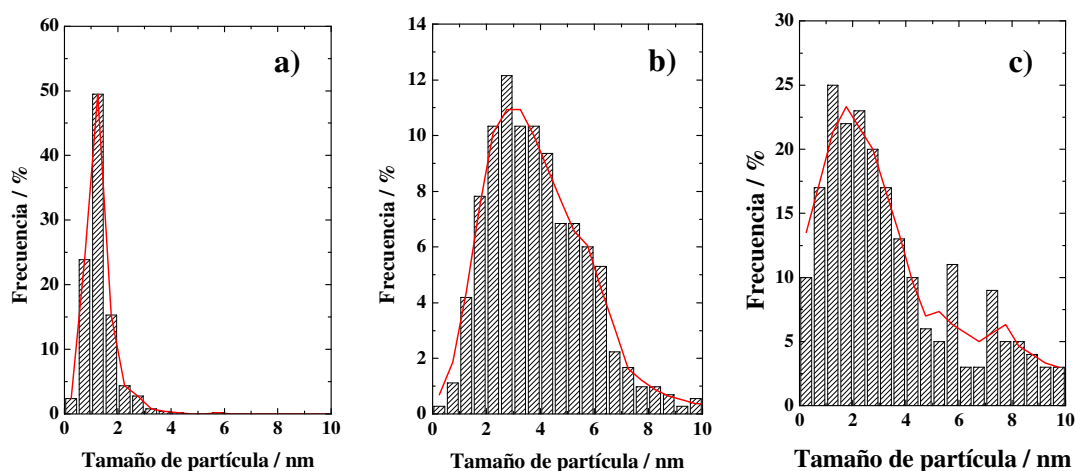


Figura 41. Distribuciones de tamaño de partícula: $\text{PtSn}_{\text{Fresco}}^{\text{Imp}}$ (a), $\text{PtSn}_{\text{H}_2}^{\text{Imp}}$ (b) y $\text{PtSn}_{\text{O}_2\text{-H}_2}^{\text{Imp}}$ (c).

La Figura 42 son los espectros de rayos X dispersivos entre 2 y 7 eV de las muestras $\text{PtSn}_{\text{Fresco}}^{\text{Imp}}$, $\text{PtSn}_{\text{H}_2}^{\text{Imp}}$ y $\text{PtSn}_{\text{O}_2\text{-H}_2}^{\text{Imp}}$. El contenido atómico de Sn/Sn+Pt, que acompaña a cada espectro son los valores medios de los análisis realizados en al menos 10 zonas distintas de la muestra de más de 500 nm de diámetro. La relación atómica Pt/Sn de la muestra $\text{PtSn}_{\text{Fresco}}^{\text{Imp}}$ es 3:1, igual a la nominal. Los catalizadores preparados mediante tratamientos térmicos, $\text{PtSn}_{\text{H}_2}^{\text{Imp}}$, $\text{PtSn}_{\text{O}_2}^{\text{Imp}}$ y $\text{PtSn}_{\text{O}_2\text{-H}_2}^{\text{Imp}}$, han perdido gran parte de la carga de Sn, presentando relaciones atómicas Pt/Sn iguales a 50-24, 12-7 y 50-24, respectivamente. El Cl presente en la muestra $\text{PtSn}_{\text{Fresco}}^{\text{Imp}}$ procede de los complejos Pt-Cl y Sn-Cl depositados en el carbón. La pérdida de Cl con los

tratamientos térmicos se explica por la descomposición reductiva de los complejos metálicos soportados. El tratamiento térmico en aire retiene algo más de Sn que los tratamientos en H₂/N₂, lo que se atribuye a que en el tratamiento en atmósfera estática el arrastre de especies volátiles es menor que si el tratamiento se hace en flujo.

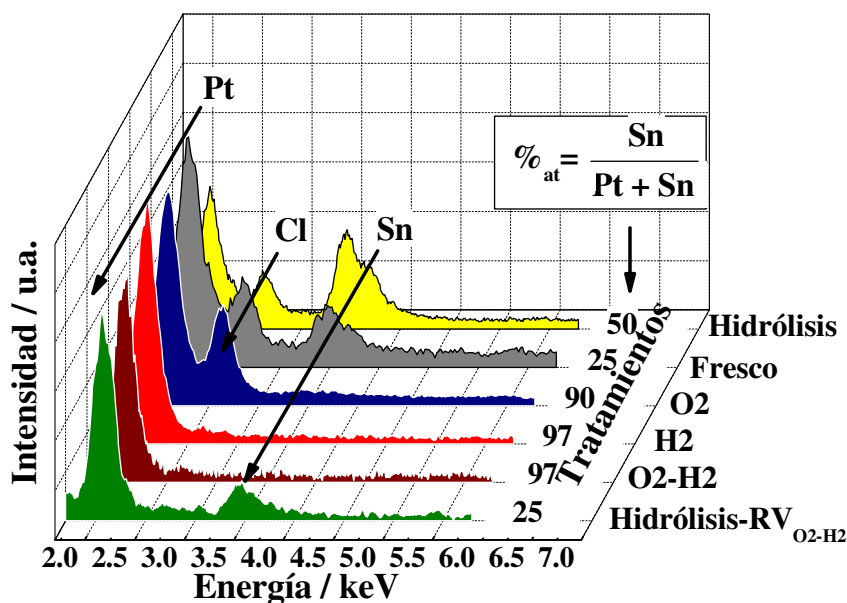


Figura 42. Espectros EDS de las muestras PtSn^{Imp} preparadas por impregnación.

Posiblemente, la pérdida de Sn se deba a la formación de especies SnCl_x volátiles. Los puntos de fusión de SnCl₂, SnCl₂·2H₂O, SnCl₄ y SnCl₄·5H₂O son 247, 37, -33 y 56 °C. Los puntos de ebullición de SnCl₂ y SnCl₄ son de 450 y 114,2 °C³³⁴. Los cloruros son muy estables y su comportamiento térmico es idéntico en atmósfera de O₂/Ar, H₂/Ar o inerte. En el caso de SnCl₂, se ha descrito que la reacción de dismutación para formar Sn(0) y SnCl₄ ó SnO₂ puede ocurrir a temperaturas tan bajas como 250 °C en vacío³³⁵, a 345 °C en oxígeno y a 354°C en atmósfera inerte³³⁶, con una extensión no superior al 10 % del SnCl₂ inicial. En el rango de temperatura 90-120 °C la muestra PtSn^{Imp}_{Fresco} en 10%_v O₂/N₂ pierde un 5,7 % de peso más que Pt^{Imp}_{Fresco}, que se atribuye a pérdidas de SnCl_x, que cuadra con el punto de ebullición del SnCl₄. Hay que tener en cuenta que debido al poder reductor del Sn(II) ($E^0_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = 0,15 \text{ V}$), éste estará completamente oxidado a Sn(IV), habiendo reducido parte del Pt(IV) al Pt(II) ($E^0_{\text{Pt(IV)/Pt(II)}} = 0,726 \text{ V}$). Por el contrario, en la muestra Sn^{Imp}_{Fresco} no se observan

pérdidas de Sn con los tratamientos térmicos, como demuestra la existencia de un proceso de pérdida de peso asociado a la reducción de especies SnO_x a $\sim 470^\circ\text{C}$. Este resultado está de acuerdo con los de Mohamad³³⁷ en la síntesis de SnO_2/C por impregnación de SnCl_2 para la adsorción de CO. Dentro del campo de la preparación de catalizadores Pt-Sn por impregnación, existen referencias a tales pérdidas de Sn en forma de cloruros SnCl_x volátiles³³⁸.

Hasta este punto, se ha visto que el catalizador sintetizado por impregnación del carbón con una disolución de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2$ sufría una pérdida importante de Sn tras los tratamientos térmicos en forma de SnCl_x volátiles. Esta pérdida de Sn puede evitarse si los depósitos de SnCl_x se transforman en un compuesto no volátil antes de los tratamientos térmicos. Con tal fin, distintos catalizadores se prepararon tratando distintas alícuotas de la muestra $\text{PtSn}^{\text{Imp}}_{\text{Fresco}}$ según dos métodos:

La Figura 43a es una micrografía de transmisión electrónica representativa de la muestra $\text{PtSn}^{\text{Lavado}}_{\text{O}_2}$. Los análisis de EDS indican que la relación atómica Pt/Sn = 1. La Figura 43b es la distribución de tamaño de partícula de la $\text{PtSn}^{\text{Lavado}}_{\text{O}_2}$. El tamaño medio de partícula es de $3,5 \pm 1$ nm. La Figura 43c es una imagen de alta resolución en la que se detectan partículas de Pt ó PtSn_x ($x < 0,2$) y partículas de SnO_2 . Las asignaciones se hacen con base en la correlación de las transformadas de Fourier de las imágenes de distintas partículas y los diagramas de difracción de electrones del Pt y del SnO_2 calculados mediante la aplicación del programa WebEmaps³³⁹. La diferencia entre los espaciados interplanares de las fases Pt y PtSn_x es inferior al 4% y, en consecuencia, no pueden diferenciarse correctamente por HR-TEM. Esto demuestra que el lavado ayuda a fijar el Sn, posiblemente en forma de hidroxiclورو, $\text{Sn}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, que es transformado a SnO_2 durante el tratamiento térmico en aire. La relación atómica Pt/Sn aumenta debido a que parte del Pt(IV)/Pt(II) débilmente unido a la superficie del carbón se pierde por disolución. En esta muestra, las partículas de Pt/ PtSn_x están muy próximas a las de SnO_2 .

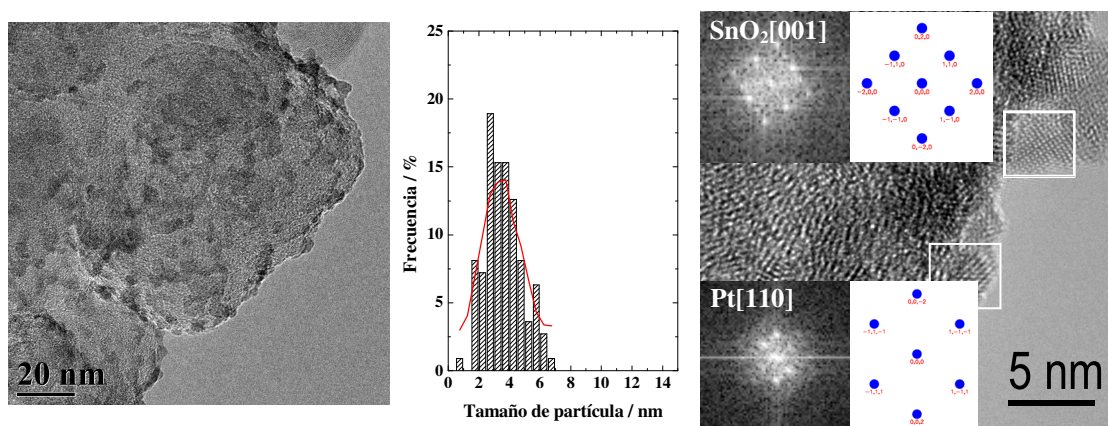


Figura 43. (a) Micrografía de transmisión electrónica de la muestra $\text{PtSn}^{\text{Lavado}}_{\text{O}_2}$; (b) distribución de tamaño de partícula; (c) imagen de alta resolución de la muestra $\text{PtSn}^{\text{Lavado}}_{\text{O}_2}$. Los insertos son FFT de partículas identificadas como SnO_2 y Pt/PtSn_x por comparación con los diagramas de difracción de electrones de estas fases.

La Figura 44a es el patrón de difracción de la muestra $\text{PtSn}^{\text{HP}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$. A 2θ 25,4 ° aparece el pico de difracción correspondiente a los planos 002 del carbón parcialmente grafitizado del soporte. Los otros cinco picos corresponden a una estructura cúbica centrada en las caras del Pt o sus aleaciones con Sn. No se observan difracciones correspondientes a ningún óxido de Sn. La Figura 44b muestra el pico de difracción correspondiente a los planos 220 de la estructura cúbica centrada en las caras del catalizador $\text{PtSn}^{\text{HP}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, comparado con el de un catalizador de Pt/C. La zona 2θ en la que se encuentra este pico no está afectada por la contribución del soporte, que sí que afecta a los picos de difracción más intensos de los planos cristalinos 111 y 200. La asimetría observada en el patrón del catalizador $\text{PtSn}^{\text{HP}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ se debe a la existencia de, al menos, dos fases cristalinas con estructura cúbica centrada en las caras, fcc. Los parámetros de red calculados para dichas estructuras son $3,989 \pm 0,006$ Å y $3,917 \pm 0,002$ Å. El incremento del parámetro de red se debe a la inserción del Sn en la red cristalina del Pt. El mayor tamaño atómico del Sn respecto al del Pt causa una expansión en la red.

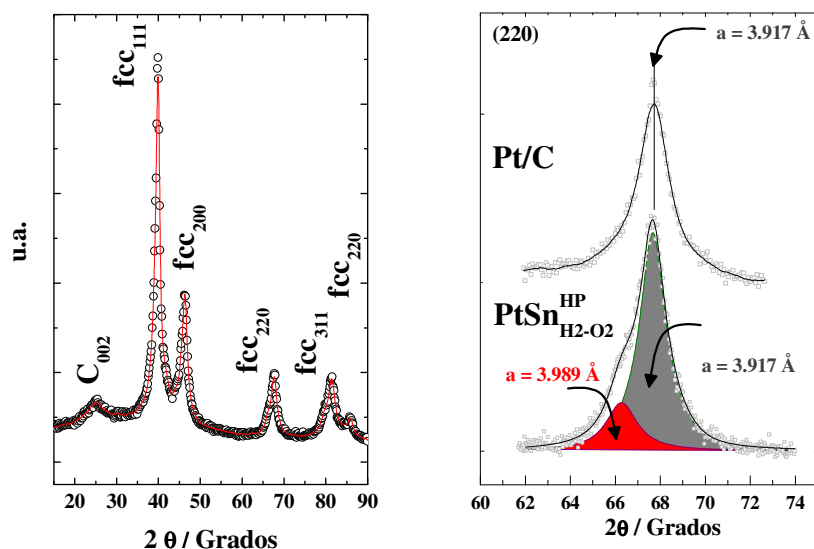


Figura 44. Patrón de difracción de rayos X de la región correspondiente al pico (220) de las muestras preparadas por impregnación-precipitación hidrolítica.

La Figura 45 muestra los espectros XPS de los niveles Pt 4f y Sn 3d_{5/2} del catalizador PtSn^{PH}_{O2-H2}. El nivel Pt 4f presenta la contribución de tres especies de Pt que aparecen a 71,7, 73,7 y 75,5 eV, asignadas a Pt(0), 63%_{at}, Pt(II), 26%_{at} y Pt(IV), 11 %_{at}, respectivamente. La energía de ligadura del nivel Sn 3d_{5/2} es de 486,7 eV.

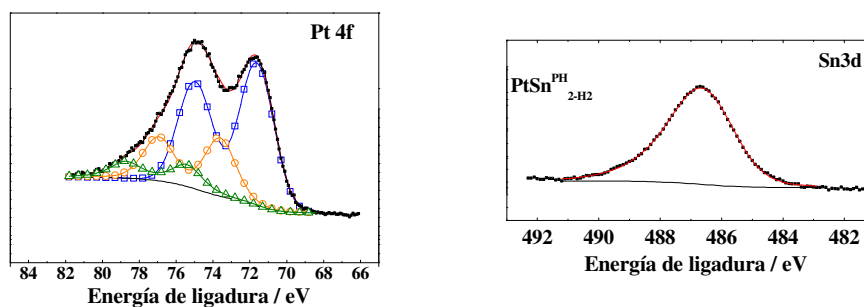


Figura 45. Espectro XPS de los niveles internos Pt 4f (a) y Sn 3d_{5/2} (b), correspondientes a la muestra PtSn^{PH}_{O2-H2}.

La Figura 46 contiene micrografías de transmisión electrónica de la muestra PtSn^{PH}_{O2-H2}. Esta muestra presenta una distribución de tamaño de partícula ancha, de un tamaño medio de partícula $3,6 \pm 2$ nm, aunque partículas de > 10 nm son frecuentes. De

los análisis EDS llevados a cabo sobre áreas de 100 nm^2 de la muestra se deduce una relación atómica media Pt:Sn 3:1.

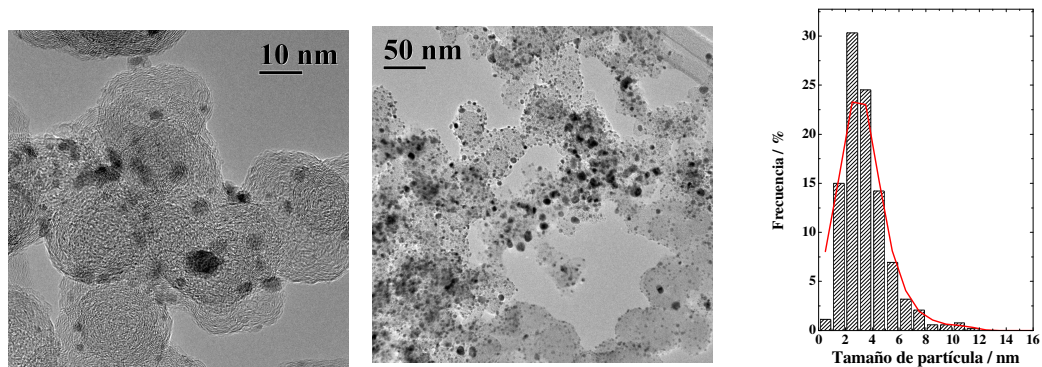


Figura 46. Micrografías de transmisión electrónica de la muestra $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O2-H2}}$ y distribución de tamaño de partícula.

3.7. Comparación de los métodos de síntesis

3.7.1. Comparación estructural

La Tabla 17 resume los datos principales de la caracterización físico-química de los catalizadores obtenidos por los métodos de microemulsión, complejo-bisulfito, método de Bönemann, etilenglicol y precipitación hidrolítica. Los valores nominales de contenido metálico y relación atómica Pt:Sn son 40 % en peso y 3:1. Los métodos han dado lugar a distintos contenidos metálicos, diferentes relaciones Pt/Sn, distintas fases metálicas, estados de oxidación y tamaños de partícula.

Tabla 17. Resumen de la caracterización físico-química de los catalizadores obtenidos por distintos métodos de síntesis.

	Composición					Parámetro de red fcc (Å)	Sn 3d (eV)	$d_{\text{TEM}} \pm \sigma$ (nm)
	% Pt	TXRF % Sn	EDX $Pt_{\text{at}} / Sn_{\text{at}}$	EDX $Pt_{\text{at}} / Sn_{\text{at}}$	XPS $Pt_{\text{at}} / Sn_{\text{at}}$			
MEM	23,8	5,0	2,9	3	0,3	3,917 SnO ₂ *	487,5	5,0 ± 0,6 (20 ± 10)
Bisulfito	26,0	7,2	2,2	2	3,7	-	487,0	1,8 ± 0,3
Bönemann	12,1	2,3	3,2	3	0,9	3,927 SnO ₂	487,2	2,5 ± 2,3
EG^A-140	16,7	0,2	50	20	15	3,916	486,5	2,4 ± 0,8
EG^A-190	9,1	0,4	14	8	6,4	3,937	486,5	3,3 ± 1,3
EG^B-190	36,0	4,8	4,5	4	1,2	3,969 3,925 SnO ₂	486,4 487,8	4,8 ± 1,0 (15 ± 5)
PtSn^{HP}_{O₂-H₂}	35,2	6,7	3,1	3	1,2	3,917 3,989	486,7	3,6 ± 2

*Indica que se detecta la fase SnO₂ en el difractograma de rayos X.

La Figura 47 es un diagrama que muestra los valores de contenido de Pt y Sn nominales con los valores medidos por TXRF de los catalizadores obtenidos por los métodos de síntesis estudiados. Las líneas discontinuas representan las coordenadas de los valores nominales. Las coordenadas de los catalizadores se alejan del punto azul cuanto más se aleja su contenido metálico de los valores nominales. El punto azul divide el diagrama en cuatro sectores: 1) menos Pt y mucho menos Sn, 2) más Pt y mucho menos Sn, 3) menos Pt y más Sn y 4) más Pt y más Sn. Los métodos que conducen a la síntesis de catalizadores con cargas metálicas más próximas a las nominales es el de impregnación-precipitación hidrolítica. La relación atómica Pt/Sn 3 se consigue mediante el método de impregnación-precipitación hidrolítica, el de microemulsión y el método de Bönnemann. Sin embargo, el método de Bönnemann y el método A a 190 °C en etilenglicol resultan en las muestras con las cargas metálicas más bajas. El método del bisulfito es el único método que produce catalizadores enriquecidos en Sn. Una carga de Pt mayor a la nominal se puede explicar por una falta de Sn. Menores contenidos de Pt se pueden explicar bien porque se forman partículas de Pt que son arrastradas en las etapas de lavado porque no se ha reducido todo el metal durante la etapa de reducción. El hecho de que la relación atómica Pt:Sn de la mayor parte de los catalizadores sea superior a la nominal, indica la dificultad de fijar el Sn en el catalizador. Cabe destacar también en el caso de la ruta de síntesis en poliol que pequeñas variaciones en el método de síntesis conducen a grandes variaciones en las coordenadas Pt/Sn y %Pt.

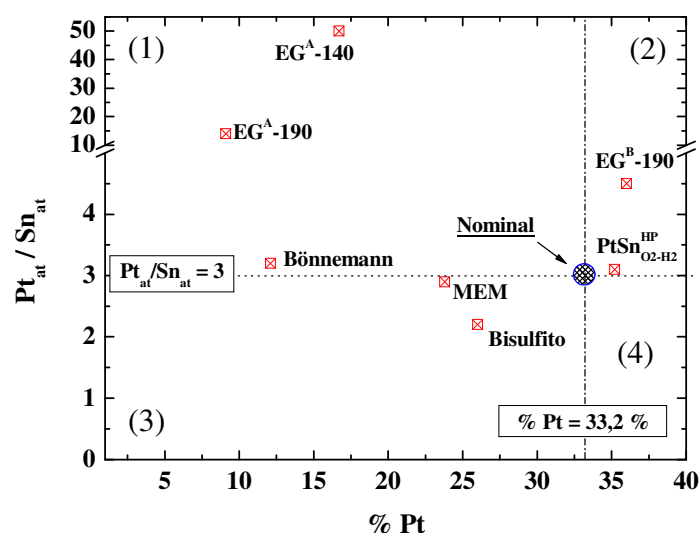
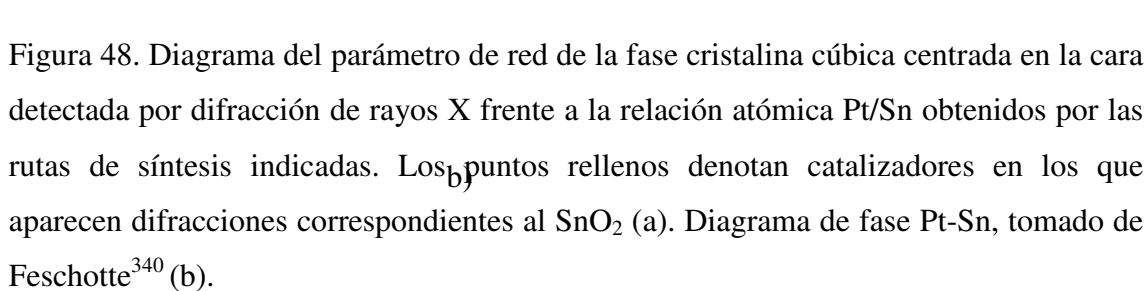


Figura 47. Diagrama relación atómica Pt/Sn frente al contenido en peso de Pt de los catalizadores obtenidos por las rutas de síntesis indicadas, según datos de TXRF.

La Figura 48a compara la relación atómica Pt/Sn con el parámetro de red de la fase o fases cristalinas con estructura cúbica centrada en las caras detectadas por difracción de rayos X. El catalizador obtenido por la ruta de los complejos de bisulfito no aparece porque en su difractograma de rayos X no se detectan fases cristalinas. Los catalizadores MEM, EGB-190 y Bönemann, marcados con el símbolo del círculo relleno, presentan las difracciones típicas del SnO_2 en sus patrones de difracción de rayos X. El Pt metálico nanoparticulado tiene un parámetro de red de 3,917 Å. Conforme el Sn se incorpora en la estructura del Pt, expande el parámetro de red del Pt debido a su mayor tamaño atómico. La aleación Pt_3Sn tiene un parámetro de red igual a 4,001 Å (PDF#041-1445). La aleación Pt_3Sn es una aleación estequiométrica. La Figura 48b es el diagrama de fases del sistema Pt-Sn³⁴⁰. Existen cinco fases estequiométricas, Pt_3Sn , PtSn , Pt_2Sn_3 , PtSn_2 y PtSn_4 . En el equilibrio, en el rango de composiciones atómicas entre 0 y 25 % de Sn, las fases que se encontrarían serían Pt_3Sn y Pt. La fase de Pt puede contener entre 1 – 2 % de Sn atómico si la aleación se forma por debajo de los 500 °C. Según el diagrama de fases, un catalizador de composición atómica de Sn entre 0 y 25 % evolucionaría a dos fases en el equilibrio, una rica en Pt y otra fase de composición estequiométrica Pt_3Sn . El rango de valores Pt:Sn varía entre 2,2 a 50 para los catalizadores sintetizados, o lo que es lo mismo, entre 31 y 2 % de Sn atómico. El parámetro de red de la fase cúbica centrada en las caras, PtSn_x , variará de forma lineal, según la Ley de Vergard, en función del contenido en Sn. En una aleación los granos PtSn_x al calentar se segregarán en granos de Pt_3Sn y Pt. Lo mismo ocurrirá en las partículas nanométricas de los catalizadores. Al calentar en hidrógeno, $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, o en el medio de síntesis, $\text{EG}^{\text{B}}\text{-190}$, se produce la segregación de las fases, una más rica en Pt, con parámetros de red 3,917 Å y 3,925 Å, respectivamente y otra rica en Sn, con parámetros de red 3,989 Å y 3,969 Å, respectivamente. Las limitaciones difusionales permiten la existencia de aleaciones PtSn_x con contenidos de Sn intermedios a las fases de Pt y Pt_3Sn .



(486,3 eV) y complejos Pt-Sn (487,1-487,3 eV), siendo el nivel de referencia el nivel interno del carbón, C 1s (285,0 eV), correlacionando los resultados con datos de espectrometría Mössbauer. En 1973 Grutsch³⁴⁵ publica un estudio de XPS sobre 35 compuestos de Sn, por ejemplo, el nivel Sn 3d_{5/2} aparece a 486,0 eV frente al nivel Au 4f_{7/2} 87,0 eV y concluye que los niveles Sn 3d_{5/2} y Sn4d son insensibles al entorno químico. Morgan³⁴⁶ también estudia las energías de ligadura del nivel Sn 3d_{5/2} de varios compuestos de Sn, por ejemplo, el SnO₂ aparece a 486,8 eV, referido al C1s con un valor de 285,0 eV.

Avancino³⁴⁷ encuentra valores entre 491,2 y 495,4 eV para distintos compuestos de Sn(IV) tomando como referencia el nivel Ar 2p_{3/2} con un valor de 248,45 eV. Willemen³⁴⁸ estudia 60 compuestos de Sn, entre los que se destaca el Sn metálico, que aparece a 484,4 eV frente al nivel de Fermi y SnO₂, que aparece a 486,9 eV frente al nivel Au 4f_{7/2} con un valor asignado de 84,0 eV. Los estudios de XPS llevados a cabo sobre series de compuestos de Sn inciden en que sus niveles tienen una baja sensibilidad al entorno químico debido al gran tamaño del átomo de Sn y la deslocalización de carga mediante enlaces por retrodonación electrónica π . Bowman³⁴⁹ estudia por XPS las aleaciones Pt₃Sn y PtSn, asignando al nivel Sn 3d_{5/2} del Sn metálico 486,6 eV frente al nivel C1s 284,3 eV. En las aleaciones el nivel Sn 3d_{5/2} aparece a 485,7 y 485,5 eV, respectivamente. El nivel interno Pt 4f_{7/2} aparece con valores de 71,8, 71,5 y 72,0 eV, respectivamente para Pt, Pt₃Sn y PtSn. En general, cabría esperar un desplazamiento del nivel Sn 3d_{5/2} a mayores energías de ligadura y del Pt 4f_{7/2} a menores energías de ligadura, según el modelo de donación electrónica del Sn al Pt observada por espectroscopia Mössbauer³⁵⁰. Shubert³⁵¹ recoge los rangos de energía de ligadura del nivel Sn 3d_{5/2} asignados por distintos autores para distintas especies de estaño y fases aleadas de Pt-Sn: 483,6-484,9 eV para Sn(0), 484,6-486,2 eV para Sn(0) aleado con Pt, 486,4-486,6 eV para Sn(II)/Sn(IV) y 486,0-487,6 eV para SnO_x sobre aleación de Pt-Sn.

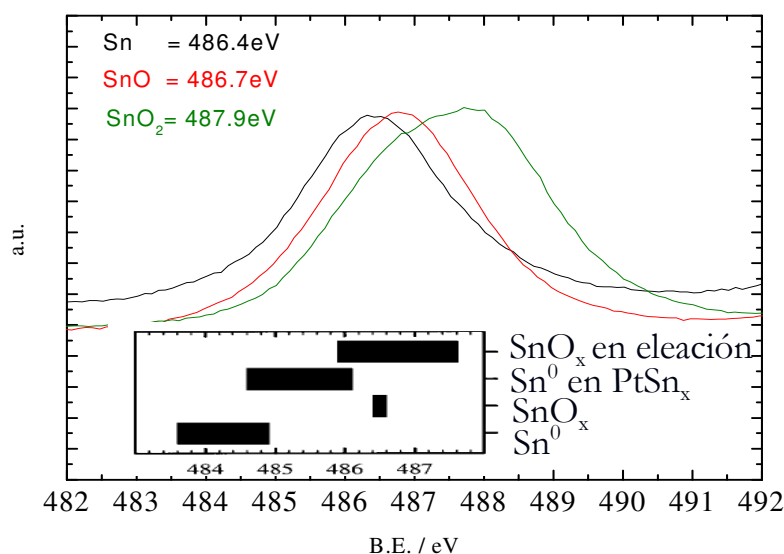


Figura 49. Espectro del nivel Sn $3d_{5/2}$ de las muestras de referencia de Sn metálico, SnO y SnO₂. El inserto muestra los rangos típicos de valores Sn $3d_{5/2}$ a los que se asignan las especies de Sn indicadas, tomado de Shubert³⁵².

La gran dispersión de valores de energía de ligadura propuestos para el Sn metálico y el SnO₂ hace que la asignación del estado de oxidación del Sn, especialmente cuando el nivel Sn $3d_{5/2}$ está formado por un único pico, sea ciertamente arbitraria. La Figura 49 son los espectros XPS del nivel Sn $3d_{5/2}$ de muestras comerciales de Sn, SnO y SnO₂, con valores de energía de enlace de 486,4, 486,6 y 487,9 eV, respectivamente. La muestra de Sn metálico se recibe bajo atmósfera de Ar y se transfiere en una bolsa de guantes al portamuestras del espectroscopio de XPS. Para evitar el contacto de la muestra con el aire, durante la inserción del portamuestras en la cámara de análisis, el portamuestras se cubre con isooctano que es luego evaporado al hacer vacío. El inserto de la Figura 49 representa los intervalos de energía de ligadura propuestos en literatura para el nivel Sn $3d_{5/2}$ de especies de Sn con distinto estado de oxidación. Por ejemplo, el nivel Sn $3d_{5/2}$ del Sn metálico toma valores entre 483,6 – 484,9 eV, aunque Shubert³⁵² las identifica a energías de ligadura de 486,0 eV, que solapa con las especies de SnO_x.

Para correlacionar los valores del nivel interno Sn $3d_{5/2}$ con el estado de oxidación del Sn se hizo un estudio mediante espectroscopia Mössbauer. La Figura 50a muestra los espectros de emisión fotoelectrónica de rayos X correspondientes al nivel Sn $3d_{5/2}$ de la muestra PtSn-MEM sin tratar y tratada en flujo de H_2/N_2 a 400 y 900 °C. El espectro del catalizador PtSn-MEM presenta un pico a 487,5 eV, y el de las muestras tratadas en H_2 , de 487,1 eV y 486,4 eV, para el catalizador tratado a 300 y 900 °C, respectivamente.

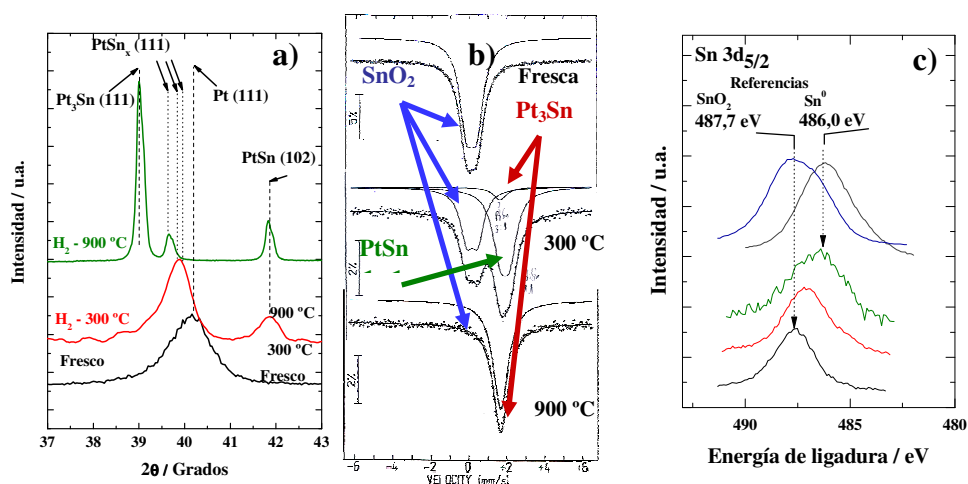


Figura 50. Muestra PtSn-MEM fresca y tratada 2h en flujo de H_2/N_2 10/90 a 300 y 900 °C comparada con muestras comerciales de Sn y SnO₂: difractogramas de rayos X (a), espectros Mössbauer (b) y nivel interno Sn $3d_{5/2}$ del espectro XPS (c).

En la muestra PtSn-MEM fresca se detecta únicamente SnO₂ en la muestra fresca. Al ser calentada en atmósfera de hidrógeno a 300 °C se produce la reducción del SnO₂ (39 %) y aparecen las aleaciones Pt₃Sn (6 %) y PtSn (55 %). La Figura 50b compara los patrones de difracción de rayos X del catalizador PtSn-MEM sin tratar y tratado a 300 y 900 °C en flujo de H_2/N_2 . El tratamiento térmico en hidrógeno produce la reducción de los metales y su eventual aleación. Se observa el pico de difracción debido a los planos 111 de la estructura cúbica fcc del Pt. En las muestras tratadas en H_2/Ar , dicho pico se desplaza a valores 2θ menores cuanto mayor es la temperatura. Este desplazamiento significa que la distancia interplanar está aumentando. Esto se atribuye a la disolución de estaño metálico, Sn⁰, en la estructura cúbica fcc del Pt. El mayor tamaño atómico del estaño causa un incremento en la distancia interplanar de la

estructura cúbica fcc del Pt. Esta disolución sólida PtSn_x se detecta en toda la serie. El parámetro de red de las fases PtSn_x detectadas se recogen en la Tabla 17. A 400 °C, el pico de la fase cúbica del Pt se desdobra en dos picos que se atribuyen a dos fases cúbicas fcc: PtSn_x y Pt_3Sn . a partir de 300 °C se detecta un pico a 41,8 ° que se asigna a los planos 102 de la fase hexagonal de la aleación PtSn. Una técnica específica para estudiar las fases que contienen estaño, ya sean cristalinas o amorfas, es la espectroscopia Mössbauer. La Figura 50c muestra los espectros Mössbauer de la muestra PtSn-MEM y de la misma muestra tratada en hidrógeno al 10 % en Ar a distintas temperaturas entre 300 y 900 °C. En la muestra fresca sólo se detecta SnO_2 . En la muestra tratada a 300 °C, el 61% del estaño está reducido y aleado con el Pt dando lugar principalmente a la fase PtSn (55 % $_{\text{Sn}}$) y, en menor medida, a la fase aleada Pt_3Sn (6 % $_{\text{Sn}}$). En la muestra tratada a 400 °C sólo queda un 3 % $_{\text{Sn}}$ en forma de SnO_2 y la fase principal es Pt_3Sn (61 % $_{\text{Sn}}$), seguida de la fase PtSn (36 % $_{\text{Sn}}$).

3.7.2. Caracterización electroquímica y actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

3.7.2.1. Voltamperometría cíclica

La Figura 51 muestra los voltamperogramas cíclicos de los catalizadores PtSn sintetizados por diferentes rutas de síntesis. La coincidencia de los cinco ciclos que se representa en cada caso es una prueba de la estabilidad de los catalizadores en el rango de potencial estudiado. Las líneas verticales discontinuas indican la posición del potencial de formación de óxidos, E_A , y de reducción de óxidos, E_C . Estos valores se recogen en la Tabla 18.

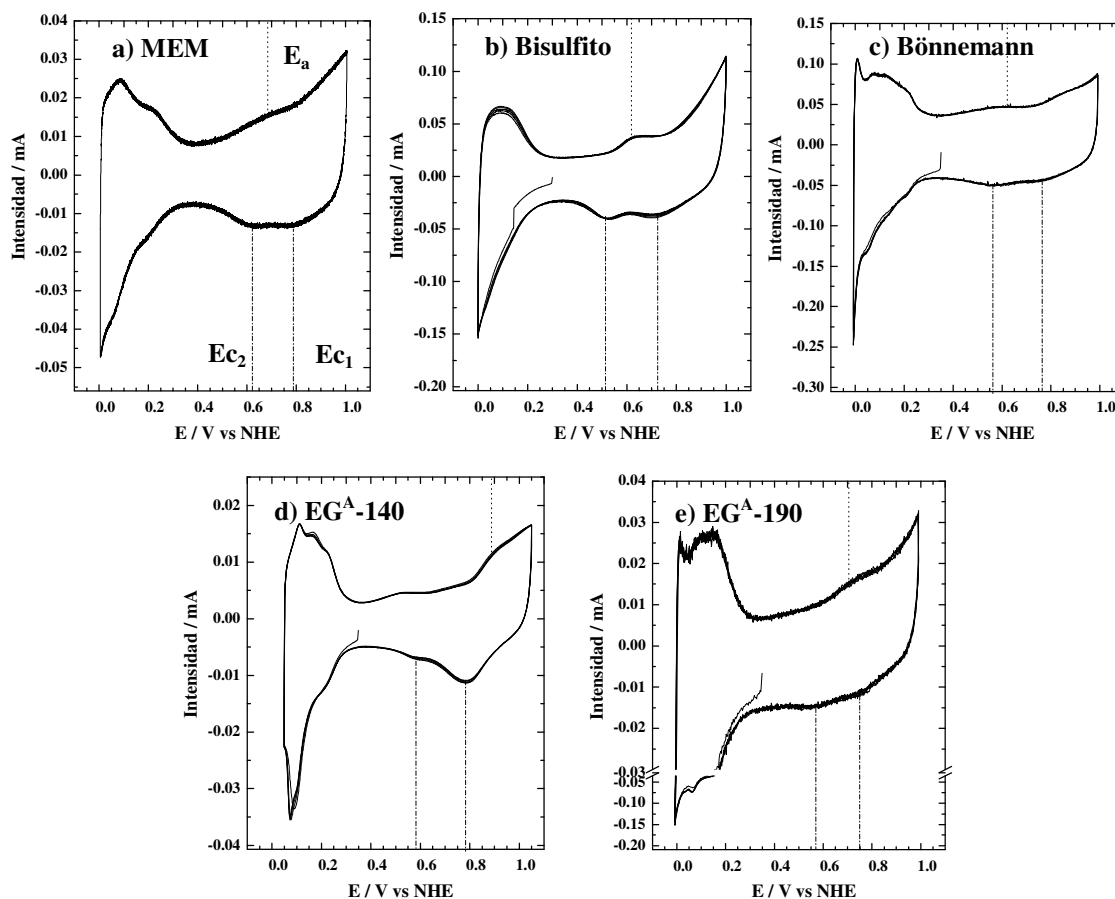


Figura 51. Voltamperograma cíclico de los catalizadores PtSn en HClO_4 0,5 M a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ con un electrodo de 6 mm de diámetro.

III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

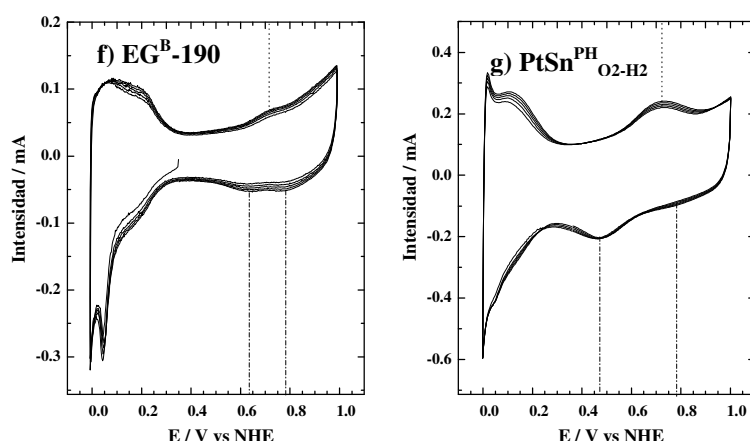


Figura 51. Voltamperograma cíclico de los catalizadores PtSn en HClO₄ 0,5 M a 10 mV·s⁻¹ con un electrodo de 6 mm de diámetro (continuación).

Tabla 18. Resumen de potenciales de formación, E_A, y reducción de óxidos superficiales, E_{C1} y E_{C2}.

Catalizador	E _{C1}	E _{C2}	E _A
JM40	0,75	-	0,82
MEM	0,79	0,62	0,68
Bisulfito	0,73	0,51	0,62
Bönnemann	0,76	0,56	0,62
EG ^A -140	0,78	0,58	0,89
EG ^A -190	0,75	0,57	0,70
EG ^B -190	0,78	0,63	0,71
PtSn ^{PH} _{O2-H2}	0,78	0,47	0,72
Pt-Sn _{ads}	-	0,45	0,71

La región de reducción de óxidos de los voltamperogramas de los catalizadores bimetalicos PtSn presentan dos picos de reducción, E_{C1} y E_{C2}, a diferencia del catalizador comercial de Pt/C, qué sólo presentaba un pico de reducción. El primero de estos picos, E_{C1}, aparece en todos los catalizadores bimetalicos PtSn en el rango 0,73 – 0,79 V, muy próximo al potencial de reducción de los óxidos de Pt en el electrodo comercial de Pt/C (0,75 V). El segundo pico de reducción de óxidos aparece en el rango de potenciales de electrodo entre 0,63 – 0,47 V. Los catalizadores MEM, EG^B-190, EG^A-140, EG^A-190 y Bönnemann presentan el pico E_{C2} en el rango de potencial 0,63-0,56 V. Los catalizadores Bisulfito y PtSn^{PH}_{O2-H2} presentan el pico E_{C2} a 0,51 y 0,47 V,

respectivamente. El pico E_{C2} es mucho más evidente en los voltamperogramas del catalizador $PtSn^{PH}_{O_2-H_2}$ que en el resto de catalizadores PtSn, hasta el punto que E_{C1} es a penas apreciable. Los picos E_{C1} y E_{C2} son comparables en los catalizadores EG^B-190 , EG^A-190 , Bönnemann y MEM, y en el catalizador preparado por la ruta del bisulfito, además de ser comparables en intensidad, están mejor resueltos.

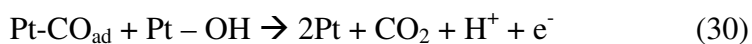
El potencial de formación de óxidos, E_A , en el caso del catalizador comercial de Pt, tiene un valor de 0,82 V. Este valor toma valores de potencial menos anódicos en los catalizadores bimetalicos PtSn. El valor de E_A se encuentra en el rango 0,89 – 0,62 V en los catalizadores bimetalicos PtSn. El catalizador EG^A-140 , el catalizador con la mayor relación atómica Pt/Sn 50 presenta el mayor valor de E_A , más próximo al del catalizador comercial Pt/C. Los catalizadores EG^A-190 , EG^B-190 y $PtSn^{PH}_{O_2-H_2}$ tienen un valor de E_A cercano a 0,72 V. E_A para los catalizadores PtSn preparados por las rutas de microemulsión, MEM, bisulfito y Bönnemann está entre 0,68 y 0,62 V. La intensidad de la corriente anódica marcada al potencial E_A es muy baja en los catalizadores obtenidos por microemulsión, MEM, Bönnemann, EG^A-190 y EG^B-190 y mucho más intenso en los catalizadores $PtSn^{PH}_{O_2-H_2}$ y bisulfito. La forma del voltamperograma en la región de la formación de los óxidos del catalizador EG^A-140 es mucho más parecida al del catalizador comercial de Pt/C.

La región de adsorción/desorción de hidrógeno difiere de la del catalizador de Pt en el número y forma de los picos. Estos picos y su relación de intensidades están relacionados con la estructura del Pt^{353} . El Sn modifica esta estructura y, generalmente, reduce el área de H_{upd} debido a que el Sn cubre parte de la superficie expuesta del Pt^{354} .

3.7.2.2. Electro-oxidación de CO

La Figura 52 muestra los voltamperogramas cíclicos de electro-oxidación de CO_{ad} . El CO se adsorbe a 20 mV el burbujeo de CO durante 15 minutos en el electrolito, HClO_4 0,5 M. A continuación se purga la celda con Ar y se registran dos ciclos de potencial a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0 y 1 V, empezando en 20 mV. El primero es el de oxidación de CO_{ad} y el segundo se registra para compararlo con el ciclo previa adsorción de CO, de forma que puedan advertirse cambios en la estructura de la superficie del catalizador o la existencia de CO disuelto en el electrolito. En todos los catalizadores, el segundo ciclo coincide apropiadamente con el ciclo previo a la adsorción de CO. La carga bajo la región de reducción de óxidos en el ciclo de oxidación de CO_{ad} en los catalizadores bisulfito, Bönnemann, $\text{EG}^{\text{B}}\text{-190}$ y $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ es ligeramente superior a la del ciclo previa a la adsorción de CO. Esta carga se asocia a óxidos superficiales y su aumento debe asociarse a un aumento en la cantidad de óxidos superficiales tras la oxidación del CO_{ad} .

La corriente recogida en el voltograma de oxidación de CO_{ad} no presenta la característica región de adsorción de hidrógeno debido a que la superficie del Pt está cubierta por CO_{ad} que impide la adsorción de hidrógeno. Cuando el potencial del electrodo de trabajo alcanza un determinado valor, E_i , se inicia la electro-oxidación de CO_{ad} , a partir del cuál aumenta la corriente debido a la oxidación de CO_{ad} , según las reacciones:



III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

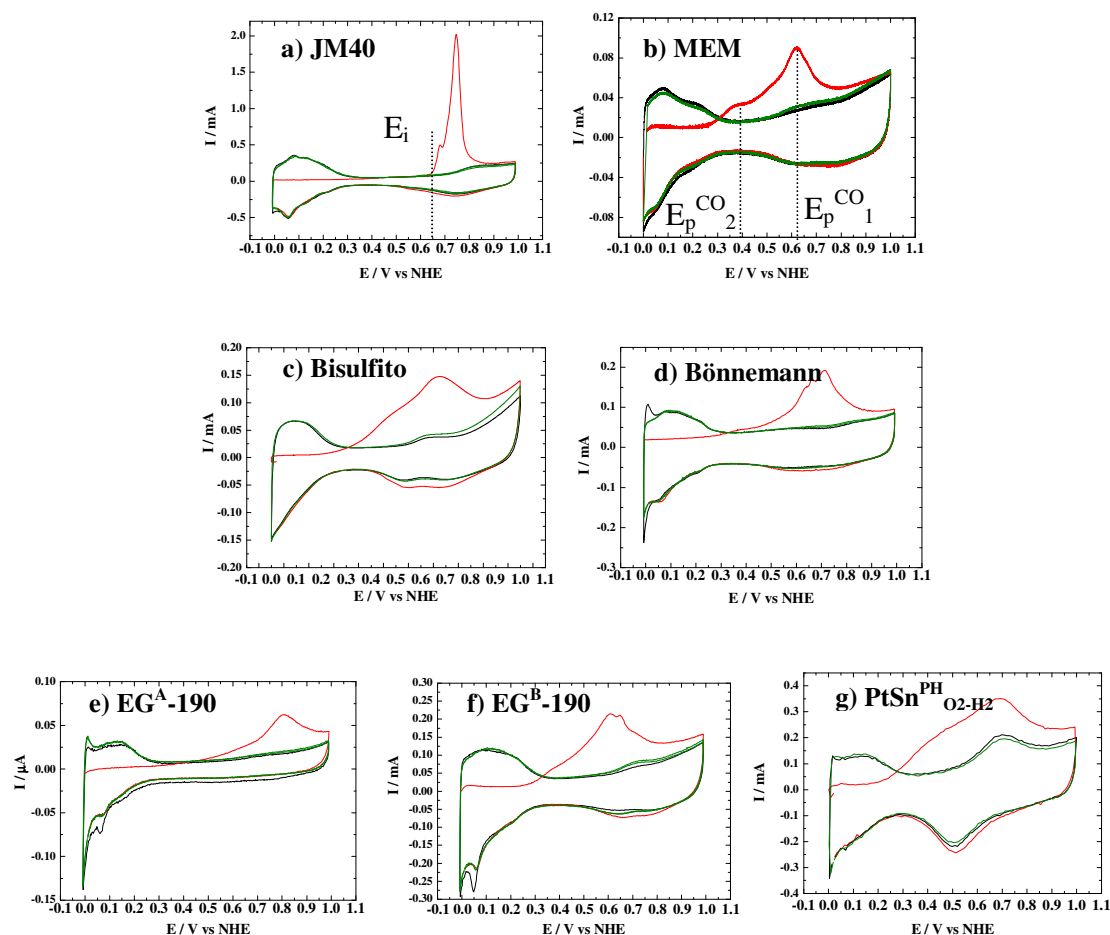


Figura 52. Electrooxidación de CO_{ad} : voltamperograma cíclico recogido antes (negro) de adsorber CO a 20 mV (negro), de oxidación de CO_{ad} después de purgar la celda (rojo), y después de electrooxidar el CO (verde). HClO_4 0,5 M a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

La Tabla 19 resume los valores deducidos de los voltamperogramas de oxidación de CO_{ad} : área electroactiva de Pt (AEA), potencial de inicio de oxidación de CO_{ad} (E_i) y potenciales de electrodo a los que se observan los picos de corriente de oxidación, $E_p^{\text{CO}_1}$ y $E_p^{\text{CO}_2}$. El AEA se encuentra en un amplio rango de valores 75,8 – 18,2 $\text{m}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}$, correspondientes a los catalizadores obtenidos por el método del bisulfito y microemulsión, respectivamente. El catalizador comercial Pt/C, JM40, tiene un AEA de 70,9 $\text{m}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}$. El valor de EAE de los catalizadores obtenidos por el método de Bönemann y por el de impregnación-precipitación hidrolítica, $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, se sitúan en la mitad del rango de valores de la serie: 59,2 y 42,0 $\text{m}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}$, respectivamente. Los catalizadores obtenidos por los métodos del poliol tienen un AEA bajo: 23,8 y 20,3 $\text{m}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}$, para los catalizadores $\text{EG}^{\text{A}}\text{-190}$ y $\text{EG}^{\text{B}}\text{-190}$, respectivamente.

III. Estudio comparativo del método de síntesis de catalizadores soportados Sn-P y de su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol

Tabla 19. Parámetros obtenidos tras el análisis electroquímico: área electroactiva, AEA, potenciales de inicio de oxidación de CO, E_i , y picos de corriente de oxidación de CO, E_{CO} de distintos catalizadores.

	AEA ($m^2_{Pt \cdot g_{Pt}}$)	E_i (V)	Picos de electro-oxidación de CO_{ad} E_p^{CO} (V)	
JM40	70,9	0,63	0,68	0,75
MEM	18,2	0,24	0,38	0,62
Bisulfito	75,8	0,21	0,48 (h)	0,67
Bönnemann	59,2	0,27	0,64-0,66	0,72
EG ^A -190	20,3	0,31	0,63 (h)	0,81
EG ^B -190	23,8	0,24	0,39 (h)	0,60-0,64-0,72 (h)
PtSn ^{PH} _{O₂-H₂}	42,0	0,18	0,43	0,68

(h) Denota que a ese potencial existe un hombro en la corriente, en lugar de un pico.

La rama anódica del voltamperograma cíclico tras la adsorción de CO en el catalizador comercial de Pt/C, JM40 (Figura 52a) tiene un potencial de inicio de electro-oxidación de CO_{ad} de 0,63 V, y presenta un primer potencial de pico (E_p^{CO}) en la corriente de oxidación a 0,75 V y otro mucho menos intenso a 0,68 V. El valor de E_i de toda la serie de catalizadores bimetalicos PtSn es significativamente menor, comparado con el E_i de JM40. El potencial de inicio de electro-oxidación de CO_{ad} de los catalizadores Pt-Sn cae en el rango de valores 0,18-0,31 para PtSn^{PH}_{O₂-H₂} y EG^A-190, respectivamente. La forma de la rama anódica del voltamperograma de oxidación de CO presenta picos más anchos y a menores potenciales que JM40 para los catalizadores MEM, Bönnemann y EG^B-190; o un pico principal y un hombro a menores potenciales para los catalizadores bisulfito, EG^A-190 y PtSn^{PH}_{O₂-H₂}. El pico principal de la corriente de oxidación de CO, que para JM40 es 0,75 V, aparece en los catalizadores Pt-Sn en el rango de potencial 0,60 – 0,81 V. El pico secundario ocurre en el rango de potencial 0,66 – 0,63 V para los catalizadores Bönnemann y EG^A-190, y en el rango 0,48 – 0,38 V, en el resto de catalizadores.

Dos rasgos relevantes son comunes a todas las muestras de Sn-Pt. El primero de ellos es la anchura de los picos de electro-oxidación de CO_{ad} , comparada con la del pico de electro-oxidación de CO_{ad} en el catalizador de Pt. Esto indica que la diversidad de centros activos es mayor en las muestras Sn-Pt que en la muestra de Pt. El segundo rasgo común a las muestras Sn-Pt es el desplazamiento del potencial de inicio de electro-oxidación de CO_{ad} hacia potenciales menos anódicos respecto al catalizador de Pt. Esto se atribuye a la mayor facilidad de nucleación de grupos $-\text{OH}_{\text{ad}}$ en la superficie de los catalizadores Sn-Pt.

3.7.2.3. Electro-oxidación de etanol

La actividad de los catalizadores en la reacción de electrooxidación de etanol se compara mediante la metodología de voltamperometría lineal. Esta técnica consiste en ir incrementando el potencial del electrodo de trabajo de forma lineal desde un potencial inicial, a uno final, mientras la intensidad de corriente queda registrada. La Figura 53 compara las curvas intensidad de corriente-potencial obtenidas en los experimentos de voltametría lineal en HClO_4 0,1 M y etanol 0,1 M a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La intensidad de corriente se debe a la electro-oxidación del etanol. Desde el punto de vista de la aplicación de los electrocatalizadores en pilas de combustible de etanol directo, la región de potencial de interés en la reacción de electro-oxidación de etanol es la de bajos potenciales, $< 0,6 \text{ V}$. En este rango de potenciales, todos los catalizadores bimetálicos exhiben una mayor actividad que el catalizador de Pt/C, JM40, a excepción del catalizador MEM, obtenido por el método de la microemulsión. Respecto a la forma de las curvas, el Pt presenta un pico de corriente principal a 0,85 V y un hombro a 0,70 V. Además presenta un pequeño pico de corriente a 0,22 V. Los catalizadores bimetálicos Pt-Sn presentan también un pico principal y un hombro de mayor o menor intensidad comparado con el principal. El catalizador obtenido por la ruta de los complejos bisulfito presenta dos picos de corriente a 0,8 y 0,65 V. El hombro del pico principal es, en el caso de los catalizadores bimetálicos, marcadamente asimétrico, extendiéndose más hacia la zona de menores potenciales. En todos los catalizadores parece inhibirse la reacción a potenciales superiores a 0,9 V. Esto está relacionado con la desactivación del catalizador debido a la formación de óxidos estables, PtO_x .

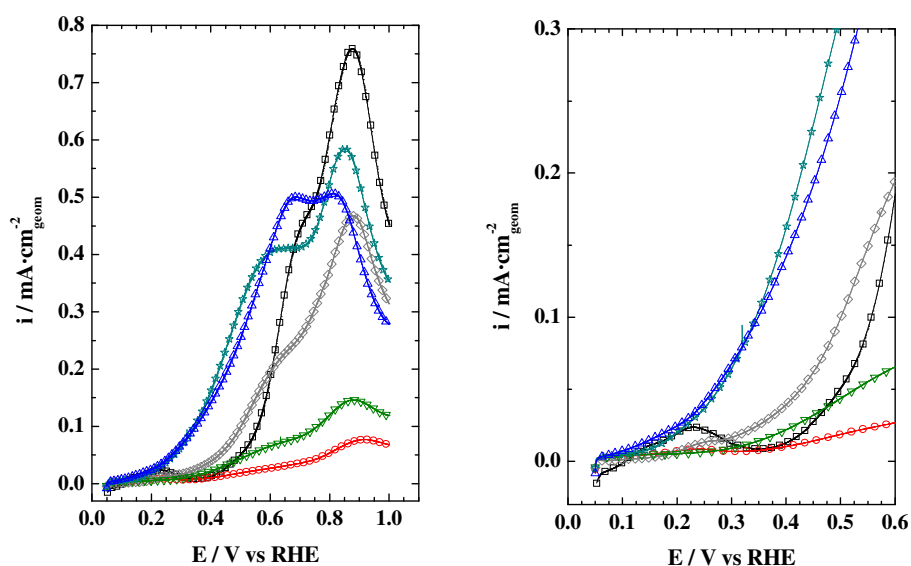


Figura 53. Voltamperogramas lineales de los catalizadores JM40 (\square), MEM (\circ), bisulfito (\triangle), Bönemann (∇), EG^B-190 (\star) y PtSn^{PH}_{O₂-H₂} (\diamond) (a); ampliación de la zona de bajos potenciales de electrodo. Electrolito etanol 0,1 M + HClO₄ 0,1 M a 1 mV·s⁻¹, 25 °C (b).

Según el mecanismo de reacción más aceptado³⁵⁵, el etanol se adsorbe por el carbón C_α, el que contiene el grupo alcohol, -OH, al Pt y se deshidrogena a bajos potenciales hasta dar lugar a acetaldehído. Paralelamente tiene lugar la adsorción disociativa del etanol, que origina CO en la superficie. A mayores potenciales, cuando sobre la superficie del Pt se generan grupos -OH_{ad}, la corriente aumenta por oxidación del CO y por una mayor velocidad de las reacciones de deshidrogenación. A partir de 0,9 V el Pt se cubre de óxidos permanentes, PtO_x, que inhiben la adsorción del etanol, lo que conduce a una disminución de la corriente de oxidación.

Las Figura 54 y Figura 55 son los voltamperogramas lineales representados en la Figura 53 pero normalizados por la masa de Pt y el área de Pt en el electrodo, respectivamente, calculadas a partir de la cantidad de catalizador depositado en el electrodo y los contenidos de Pt medidos por TXRF y del área electroactiva de Pt medida por electro-oxidación de CO_{ad}. Esta comparación resulta necesaria debido a que los catalizadores estudiados en esta serie presentan un amplio rango de composiciones, tamaños de partícula y distribuciones de fases. La normalización al peso de Pt permite la evaluación del catalizador desde un punto de vista económico. La normalización al área activa permite la evaluación del catalizador desde un punto de vista de actividad

por sitio de Pt expuesto. Por último, los voltagramas sin normalizar permiten la evaluación del catalizador desde un punto de vista global.

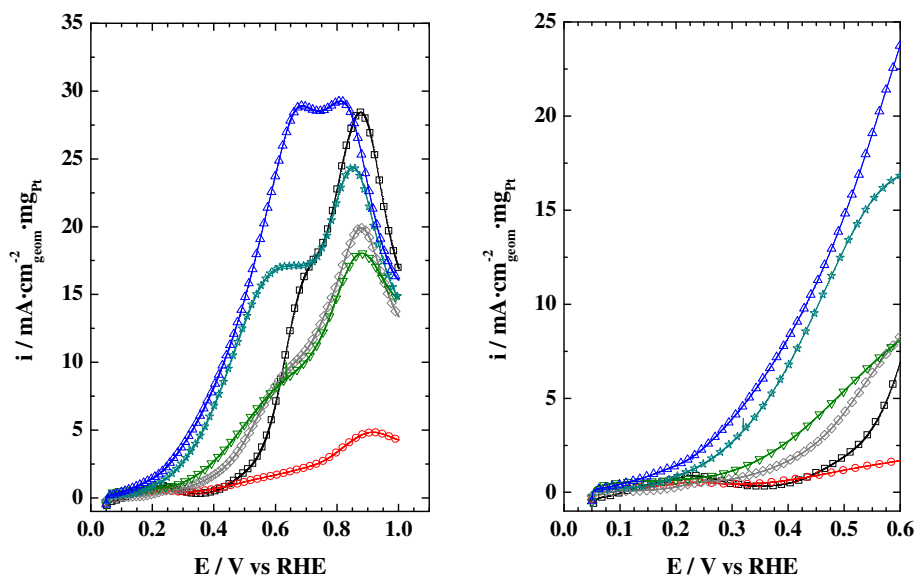


Figura 54. Voltamperogramas lineales de los catalizadores JM40 (\square), MEM (\circ), bisulfito (\triangle), Bönemann (∇), EG^B-190 (\star) y PtSn^{PH}_{O₂-H₂} (\diamond), normalizado a la masa de Pt en el electrodo (a); ampliación de la zona de bajos potenciales de electrodo. Electrolito etanol 0,1 M + HClO₄ 0,1 M a 1 mV·s⁻¹, 25 °C (b).

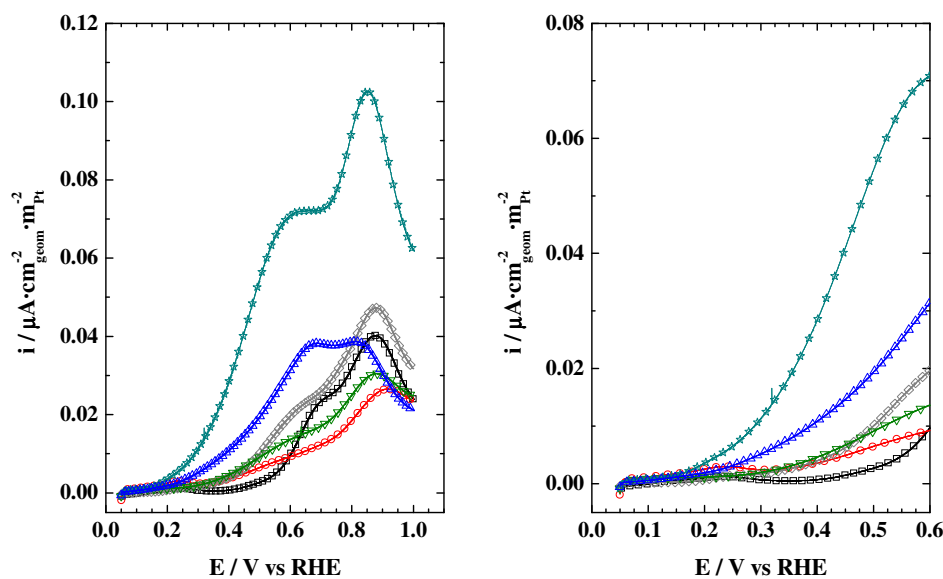


Figura 55. Voltamperogramas lineales de los catalizadores JM40 (\square), MEM (\circ), bisulfito (\triangle), Bönemann (∇), EG^B-190 (\star) y PtSn^{PH}_{O₂-H₂} (\diamond), normalizado

al área de Pt en el electrodo (a); ampliación de la zona de bajos potenciales de electrodo. Electrolito etanol 0,1 M + HClO₄ 0,1 M a 1 mV·s⁻¹, 25 °C (b).

Se pueden establecer los siguientes órdenes de actividad de los catalizadores atendiendo a las corrientes de electro-oxidación de etanol a 300 mV, dependiendo de la variable usada para normalizar los voltamperogramas lineales:

- a) Evaluación del catalizador referida al área geométrica del catalizador (Figura 53):

EG^B-190 = Bisulfito = >> PtSn^{PH}_{O₂-H₂} > Bönemann > JM40 > MEM

- b) Evaluación del catalizador con respecto al peso de Pt (Figura 54):

Bisulfito > EG^B-190 >> Bönemann > PtSn^{PH}_{O₂-H₂} > JM40 > MEM

- c) Evaluación de la actividad de los centros activos normalizado por el área expuesta de Pt (Figura 55):

EG^B-190 >> Bisulfito >> PtSn^{PH}_{O₂-H₂} = Bönemann > MEM > JM40

3.7.3. Discusión

Esta discusión se centra en el análisis de los datos, que indican que las propiedades del catalizador PtSn depende del método de síntesis y que algunos métodos, especialmente el de reducción en etilenglicol y el de impregnación-reducción conducen a catalizadores con cantidades de Sn muy inferiores a las nominales, si las condiciones experimentales no se controlan apropiadamente.

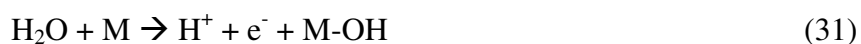
El voltamperograma cíclico base en un electrolito ácido sin etanol proporciona la información necesaria para predecir el comportamiento del catalizador en la electro-oxidación de etanol. El análisis de los voltamperogramas cíclicos de los catalizadores permite extraer conclusiones sobre las propiedades de las superficies de los

catalizadores PtSn. El desplazamiento o aparición de picos anódicos y picos catódicos a menores potenciales que los típicos del Pt permiten deducir que el principal efecto del Sn consiste en reducir el potencial al que se generan especies hidróxidos/óxidos sobre la superficie del catalizador. Los desplazamientos de los picos de formación/reducción de óxidos/hidróxidos a potenciales de electrodo menores que los del Pt son también encontrados en otros trabajos con catalizadores Pt-Sn³⁵⁶⁻³⁶¹. Llama la atención que este experimento, que proporciona tanta información sobre las propiedades de un catalizador esté ausente en los trabajos de Jiang³⁶², sobre síntesis de catalizadores Pt-Sn por el método del etilenglicol.

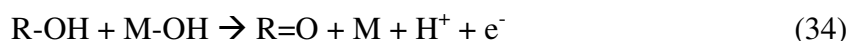
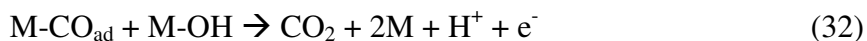
Los desplazamientos de los picos de formación/reducción de óxidos de los catalizadores Pt-Sn depende del método de síntesis. Esta dependencia del método de síntesis está vinculada a los contenidos metálicos, estados de oxidación y distribución de fases. El catalizador con menor contenido de Sn, es decir, el de mayor relación atómica Pt/Sn, obtenido por el método convencional en etilenglicol, EG^A-140, presenta unos desplazamientos mínimos en la posición de los picos de formación/reducción de óxidos respecto al Pt/C. Los catalizadores obtenidos por microemulsión y por método de Bönnemann, en los que se detecta SnO₂ por difracción de rayos X, presentan dos picos de reducción muy próximos que apenas se resuelven a 0,8y 0,7 V. En los catalizadores EG^A-190 y, más significativamente, en el catalizador PtSn^{PH}_{O₂-H₂}, obtenidos por el método convencional en etilenglicol y el de impregnación-precipitación hidrolítica, respectivamente, para los que se detectan aleaciones PtSn, el pico de reducción de óxidos a bajos potenciales (~ 0,3-0,4 V) es más intenso que el pico de reducción de óxidos a potenciales más anódicos típicos del Pt. El catalizador sintetizado por el método de etilenglicol modificado, EG^B-190, en el que se detectan aleaciones Pt-Sn y SnO₂ por difracción de rayos X, se observan dos picos de reducción de igual importancia, pero mejor resueltos que en el caso de los catalizadores Pt/SnO₂ (MEM y Bönnemann). Esos dos picos de reducción de óxidos también se encuentra en el catalizador obtenido por el método del bisulfito, cuyo patrón de difracción de rayos X es el de un sólido amorfo.

La posición y el número de picos de reducción de óxidos/hidróxidos es el factor más relevante para la discusión del mecanismo por el cuál el Sn mejora la actividad del

Pt en la oxidación de CO_{ad} y de etanol. Las teorías vigentes proponen que los centros activos en la oxidación de especies orgánicas son grupos OH_{ads} que aparecen en los centros de nucleación del OH_{ads} en el catalizador, M, por descomposición del agua según la reacción siguiente:



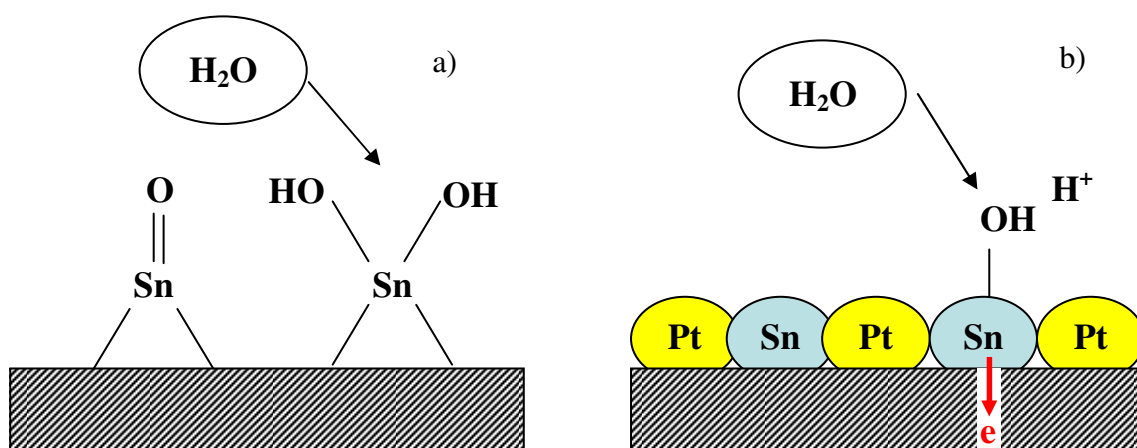
La movilidad de estos grupos OH_{ads} es elevada y participan en la oxidación de CO y en la deshidrogenación de moléculas orgánicas:



Se han formulado varios mecanismos para explicar el efecto del Sn sobre el Pt. El mecanismo redox sugiere que el Sn se oxida en el electrolito y que el alcohol se oxida al reducir el metal oxidado sobre el que se adsorbe⁴². El mecanismo bifuncional sugiere la existencia de dos centros activos de distinta naturaleza; uno en el que se nuclean grupos OH_{ad} y otro en el que se adsorbe el etanol⁴³; los OH_{ad} se nuclearían en el Sn y las moléculas se adsorberían sobre el Pt; ambos sitios deben estar próximos para que los grupos OH_{ad} lleguen a oxidar las especies oxidables adsorbidas. El mecanismo ligando sugiere que el Sn modifica la estructura electrónica del Pt, favoreciendo la nucleación de grupos OH_{ad} sobre el Pt y disminuyendo la entalpía de adsorción de CO_{ad} en PtSn. Por último, el mecanismo del tercer cuerpo es un caso especial de mecanismo ligando en el que el efecto electrónico del Sn sería el de evitar la formación de especies que envenenen el sitio activo. El mecanismo redox se diferencia del mecanismo bifuncional en que el primero implica un cambio total del estado de oxidación del metal, que suele estar disuelto, mientras que el mecanismo bifuncional sugiere que los metales, en estado sólido, sufre una oxidación parcial. Un catalizador coherente con un mecanismo bifuncional debería presentar dos picos de reducción de óxidos/hidróxidos asignables a los dos sitios activos que participan en este mecanismo⁵⁶. Por otra parte, un catalizador coherente con un mecanismo ligando debería presentar un único pico de

reducción de óxidos/hidróxidos. De esta forma, los catalizadores MEM, Bönemann, del tipo Pt-SnO₂/C, son totalmente compatibles con un mecanismo bifuncional, mientras que los catalizadores EG^A-190 y PtSn^{PH}_{O₂-H₂}, del tipo PtSn_x/C, son compatibles con un mecanismo ligando. Los catalizadores bisulfito y EG^B-190 presentan propiedades que les hace compatibles con ambos mecanismos.

El Esquema 1 representa la formación de los grupos OH_{ad} sobre SnO₂ y sobre átomos de Sn(0) en una aleación Pt-Sn. Los grupos OH_{ads} se forman sobre el SnO₂ sin que exista una reacción redox. Por otro lado, la formación de grupos OH_{ad} sobre Sn en una aleación PtSn_x implicaría la oxidación parcial del Sn, lo que conllevaría una corriente de oxidación.



Esquema 1. Formación de grupos OH_{ad} sobre SnO₂ (a) y sobre Sn(0) en una aleación PtSn_x (b).

El estado de oxidación del Sn ha suscitado una considerable discusión y ha sido fuente de controversia. Los potenciales estándares de reducción correspondientes a los pares Sn(II)/Sn y Sn(IV)/Sn(II) son -0,14 y 0,15 V, respectivamente³⁶³. Estos potenciales de reducción indicarían que a potenciales de electrodo más anódicos que 0,15 V el Sn debería disolverse. No obstante, los experimentos muestran lo contrario.

La Figura 56 compara cinco ciclos de potencial entre 0 y 1V registrados con un electrodo preparado con el catalizador comercial Pt/C en H₂SO₄ 0,5 M con los ciclos de potencial después de añadir SnCl₂ y los adquiridos con el mismo electrodo al cambiar el

electrolito H_2SO_4 0,5 M por uno nuevo sin SnCl_2 . Esto demuestra una fuerte interacción entre el Sn(II) y el Pt similar a la adsorción de CO.

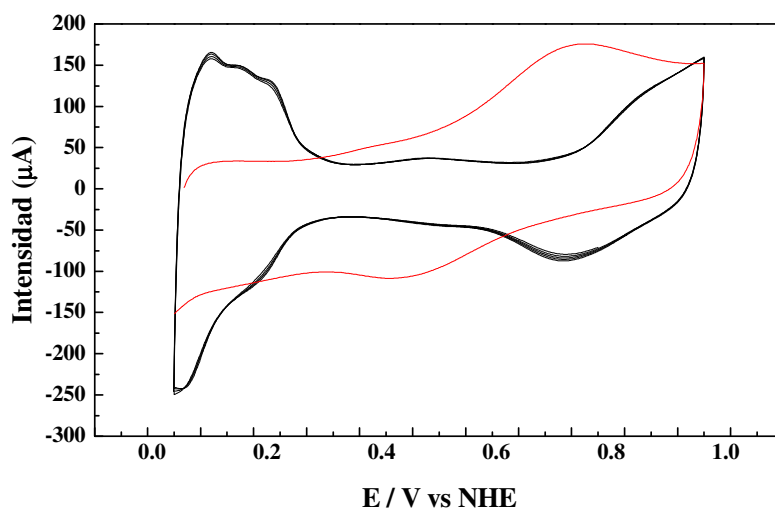


Figura 56. Voltamperogramas cíclicos del catalizador Pt/C, JM40 a 25 mV/s en H_2SO_4 0,5 M (negro); el mismo electrodo en H_2SO_4 0,5 M + 1,6 mM SnCl_2 (rojo).

Los ciclos del catalizador Pt/C en la Figura 55 muestran claramente las regiones de adsorción/desorción de hidrógeno y de formación/reducción de óxidos/hidróxidos a 0,82 y 0,75 V respectivamente. La adición de SnCl_2 al medio de reacción resulta en la supresión de los picos de adsorción/desorción de hidrógeno. Esto implica que el Sn(II) se adsorbe sobre el Pt, bloqueando la adsorción de hidrógeno. A partir de los 300 mV, la aparición de una onda de corriente positiva con máximo a los 0,70 V, indica un proceso de oxidación en la superficie del catalizador. La rama catódica presenta un pico de reducción a 0,45 V, y un hombro desde los 0,30 V hasta 0 V. El segundo ciclo presenta ya una corriente en la región de desorción de hidrógeno superior a la corriente de la doble capa eléctrica y se repiten las características anódicas y catódicas del primer ciclo. Los sucesivos ciclos producen un aumento de la carga bajo la curva E-I en la región de desorción de hidrógeno y una reducción en la carga bajo la región de formación de óxidos.

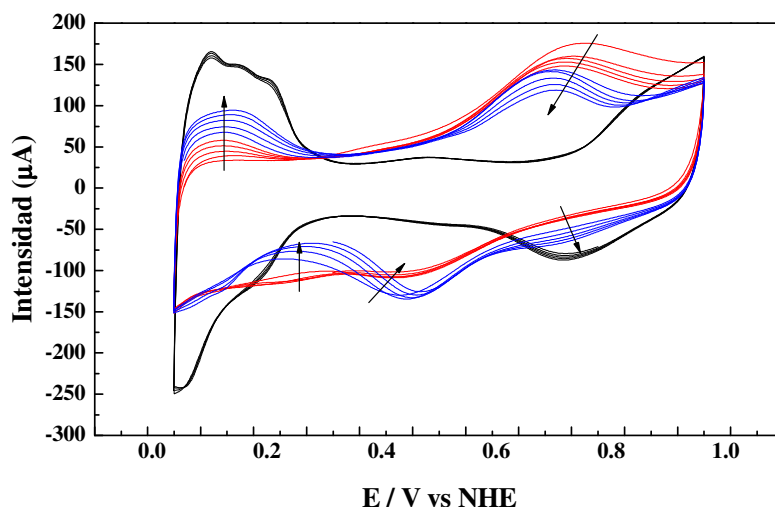


Figura 57. Voltamperogramas cíclicos del catalizador Pt/C, JM40 a 25 mV/s en H_2SO_4 0,5 M (negro); el mismo electrodo en H_2SO_4 0,5 M + 1,6 mM SnCl_2 (rojo) y adquiridos con el mismo electrodo de b) en medio H_2SO_4 0,5 M nuevo (azul). Las flechas indican la evolución de las curvas con los sucesivos ciclos representados.

La Figura 57 muestra la evolución del voltamperograma cuando el electrolito se cambia por H_2SO_4 sin SnCl_2 se observan los siguientes cambios sobre la forma del voltagrama:

- el pico de formación de óxidos se estrecha y aparece un máximo a 0,65 V;
- aparece un pico de reducción a 0,7 V, que coincide con el de los óxidos de Pt;
- el pico de reducción a 0,45 V se define mejor;
- el hombro a 0,30 V en la rama catódica desaparece y la región de adsorción de hidrógeno está mejor definida.

Los picos de corriente en la región de adsorción/desorción de hidrógeno y de formación/reducción de óxidos aumentan y disminuyen su área, respectivamente con los ciclos. Stalnionis³⁶⁴ y Szabo³⁶⁵ obtuvieron resultados similares. El incremento del área de H_{upd} debe atribuirse no a una pérdida de Sn de la superficie del catalizador por disolución, si no por una disolución del Sn en el interior de las partículas de Pt. Esto queda claro debido al desplazamiento del pico de reducción de óxidos. Este experimento es indicativo de la fuerte interacción que aparece entre el Sn en disolución

y la superficie del Pt, y es un argumento en contra de la pérdida de Sn por disolución, ya que en los ensayos en celda electrolítica el Sn disuelto volvería a depositarse sobre el Pt.

Los primeros catalizadores que llamaron la atención sobre el efecto favorable del Sn en la electrooxidación de metanol se obtuvieron por electrodeposición de SnCl_2 en Pt. La serie de experimentos mostrados en la Figura 56 demuestra que el Sn(II) se adsorbe fuertemente en la superficie del Pt y las propiedades de la superficie del Pt quedan alteradas, reduciendo su capacidad de adsorción de hidrógeno y aumentando la capacidad de formación de óxidos/hidróxidos. La sucesiva ciclación de potencial del electrodo provoca un incremento en las áreas de las regiones de adsorción/desorción de hidrógeno y de formación/reducción de óxidos, respectivamente que se ha asociado a la pérdida de Sn por oxidación o por una disolución del Sn hacia capas interiores del Pt, modificando la estructura electrónica del Pt y desbloqueando la superficie para permitir la adsorción de hidrógeno.

Si se comparan los voltamperogramas de los catalizadores con el del electrodo de Pt/C modificado con Sn, el catalizador $\text{PtSn}^{\text{HP}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ es el más parecido, presentando los picos de formación/reducción de óxidos a potenciales más parecidos. No obstante, el catalizador $\text{PtSn}^{\text{HP}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ no es el más activo ni presenta los centros más activos en la electro-oxidación de etanol. Los centros más activos se encuentran en los catalizadores $\text{EG}^{\text{B}}\text{-190}$ y bisulfito, que presentan dos picos de reducción de óxidos bien resueltos en sus respectivos.

En este capítulo se han presentado los resultados sobre la actividad de distintos catalizadores Pt-Sn de igual composición nominal. Los resultados indican una enorme variación en la actividad de los catalizadores. Esta actividad se ha relacionado con la estructura de los catalizadores. Por tanto, un buen catalizador de Pt-Sn activo en la reacción de electro-oxidación de etanol debe tener el Sn en las fases adecuadas. De ahí la relación entre el método de síntesis del catalizador en la actividad catalítica de los mismos.

Capítulo IV: CATALIZADORES TERNARIOS Re-SnPt/C PARA LA REACCIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN DE ETANOL

4. Catalizadores ternarios Re-SnPt/C para la reacción de electro-oxidación de etanol

Este capítulo recoge los resultados obtenidos con catalizadores ternarios Re-SnPt/C. Se tratarán aspectos relacionados con el método de síntesis, la caracterización estructural y la actividad en la electro-oxidación de etanol. De los resultados obtenidos se desprende que, si bien, la adición de Re mediante impregnación sucesiva del catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ no hace aumentar su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol.

4.5. Síntesis de los catalizadores Re-SnPt/C

Se elige el método de impregnación-reducción con sales de Re para modificar catalizadores PtSn/C. Dado que este método requiere el tratamiento térmico de los precursores de los catalizadores se decide modificar un catalizador cuyas propiedades no sean susceptibles de ser alteradas mediante el tratamiento térmico. El catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ ha sido preparado por un método de impregnación, tal y como se detalla en el Capítulo III, por lo que ya ha sido estabilizado a esas temperaturas. Se emplearon dos métodos para incorporar el Re:

- Método A (RePtSn-A): 1 g de $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ se impregnó durante 2 h con 50 ml de una disolución acuosa de ReCl_3 2,1 mM acidulada con HCl 3M para prevenir la hidrólisis del Re. El agua de la disolución impregnante se retira por rotoevaporación a 70 °C. El sólido recuperado se seca a 90 °C durante 12 h, se calcina en aire a 250 °C durante 2 h y se activa en 10%v H_2/He durante 2h a 250 °C.
- Método B (RePtSn-B): 1 g de $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ se impregnó durante 2 h con 50 ml de una disolución acuosa de ReCl_3 2,1 mM acidulada con HCl 3M para prevenir la hidrólisis. El agua de la disolución impregnante se retira por rotoevaporación a 70 °C. El sólido obtenido se lava y se seca repetidamente por rotoevaporación hasta pH > 6. Después, se seca a 120 °C durante 12 h, se calcina en aire a 250 °C durante 2 h y se activa en 10%v H_2/He durante 2h a 250 °C.

4.6. Caracterización físico-química

La Figura 58 muestra las micrografías TEM de las muestras $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, RePtSn-A y RePtSn-B y sus respectivos histogramas de distribución de tamaños de partícula. El tamaño medio de partícula de la muestra $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ es 3,6 nm con una desviación estándar de 2,3 nm. La distribución de tamaños de partícula de esta muestra tiene una forma de campana de Gauss ligeramente asimétrica hacia tamaños de partícula por encima de 6,0 nm y superiores. La incorporación de Re induce cambios importantes en la morfología de la muestra, especialmente en las distribuciones de tamaños de partícula. La muestra RePtSn-A tiene un tamaño medio de partícula de 10,0 nm y una desviación estándar de 6 nm. Por el contrario, el tamaño medio y la desviación estándar de las partículas de la muestra RePtSn-B es muy inferior, 2,3 nm y 3,0 nm, respectivamente.

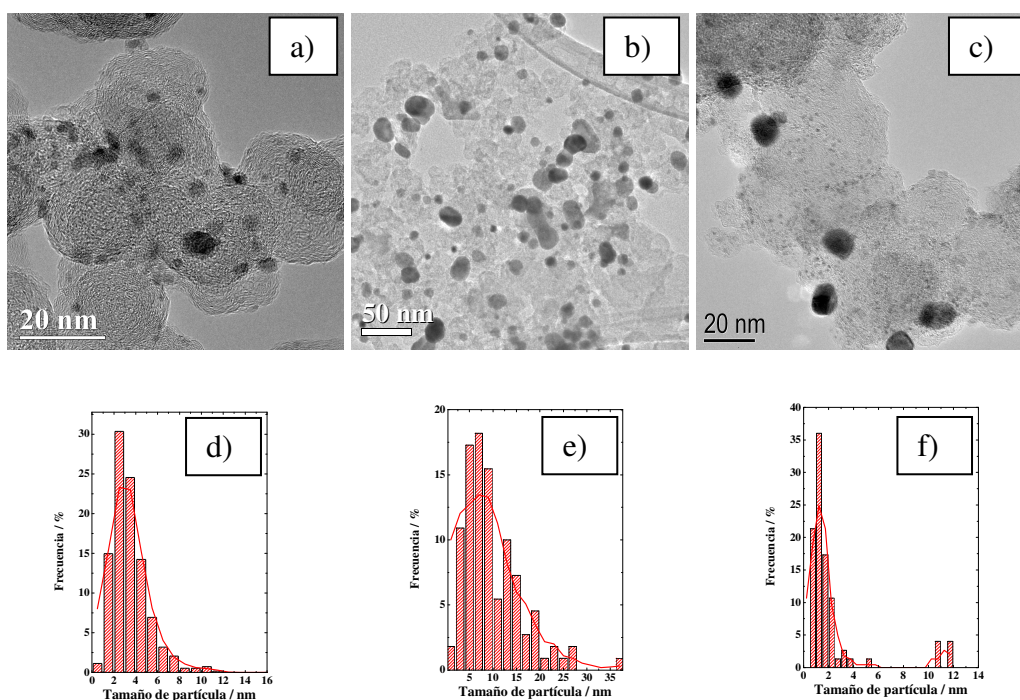


Figura 58. Micrografías TEM de las muestras $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ (a), RePtSn-A (b) y RePtSn-B (c), y sus respectivos histogramas de distribución de tamaño de partículas (e-f).

La Figura 59 muestra los patrones de difracción de las muestras $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, RePtSn-A y RePtSn-B. En ellos se observa un pico entorno a $25,3^\circ$ debido a los planos

grafíticos 002 del soporte de carbón usado como soporte y los picos relacionados con una estructura fcc, cúbica centrada en las caras, típicas del Pt y sus aleaciones. La Figura 60 muestra los picos correspondientes a los planos 220 de la estructura cúbica centrada en las caras de las tres muestras. La asimetría de este pico de la muestra $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ indica la existencia de dos fases cristalinas cúbicas centradas en la cara. Los parámetros de red de estas fases son 3,988 y 3,932 Å. Los parámetros de red son compatibles con la existencia de una fase próxima a la aleación estequiométrica Pt_3Sn , con parámetro de red $a_{\text{Pt}_3\text{Sn}} = 4,001$ Å y con una fase PtSn_x , enriquecida en Pt respecto a la anterior. En ambas fases el Sn, con un mayor tamaño atómico que el Pt, expande la red cúbica del Pt al introducirse en su red cristalina. La Figura 60 permite observar una evolución de las fases cristalinas que se relaciona con el proceso de incorporación de Re en los catalizadores. La asimetría del pico de difracción de rayos X asociado a los planos 220 desaparece al tratar de incorporar Re. Los patrones de difracción de rayos X no revelan la existencia de ninguna fase de Re, si bien, el Re podría estar formando parte de las fases aleadas Pt-Sn.

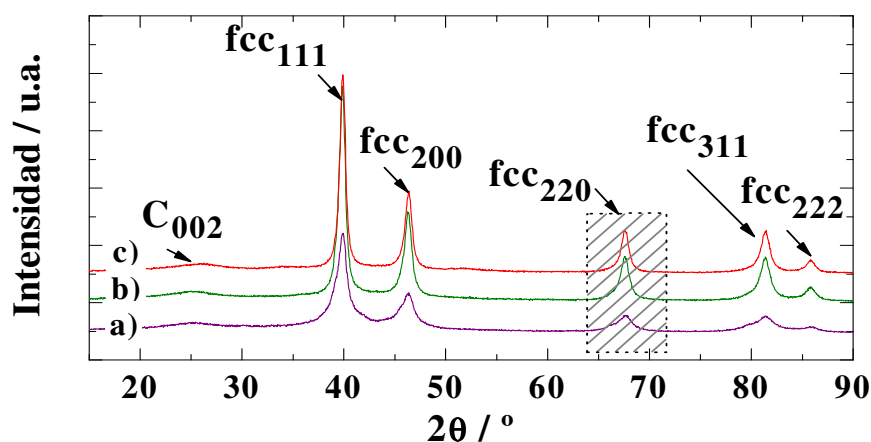


Figura 59. Patrones de difracción de rayos X de las muestras $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ (a), RePtSn-A (b) y RePtSn-B (c).

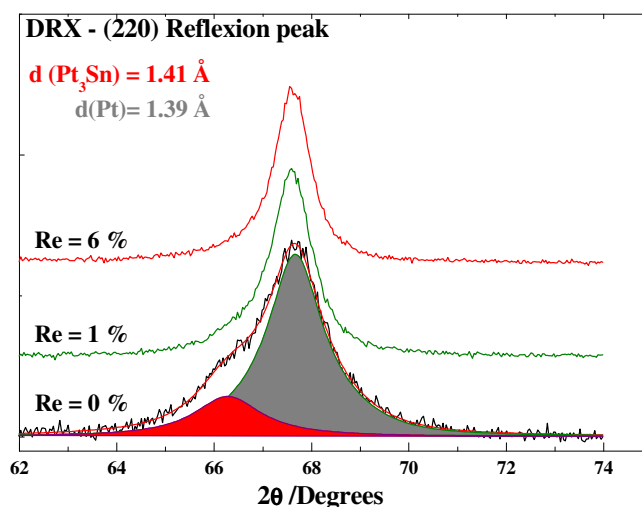


Figura 60. Espectro de rayos X del pico de difracción correspondiente a los planos 220 de las muestras $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ (a), 1%Re-PtSn^{PH}_{O₂-H₂} (b) y 6%-PtSn^{PH}_{O₂-H₂}.

La Figura 61 compara dos espectros de rayos X dispersivos adquiridos de las muestras $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ y RePtSn-B. En los espectros se detecta C y O del soporte y Cu de la rejilla, además de Pt, Sn y Re. La relación atómica Pt/Sn es próxima a 3 para estas muestras. Además, las líneas a 8,6 y 1,8 keV en el espectro de energía dispersiva de rayos X asignadas a las líneas L y M del Re evidencian la existencia de Re en la muestra RePtSn-B. Los espectros de energías dispersivas de rayos X de la muestra RePtSn-A presentan también estas líneas de emisión del Re. No obstante, la relación atómica Pt/Sn es mucho mayor: aumenta de 3 a 6.

Con base en los resultados de DRX y EDS, se puede decir que los procesos de incorporación de Re en el catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, mediante impregnación sucesiva con una disolución ácida de Re da lugar a catalizadores de distinta composición y estructura según el procedimiento seguido para retirar la disolución ácida impregnante. El método A consiste en impregnar y rotoevaporar una vez. En el método B, se sigue el mismo procedimiento de lavados sucesivos seguidos en el método de precipitación hidrolítica para fijar el Re. Estos resultados indican que a pesar de que se haya formado la aleación Pt_3Sn , no es estable en presencia de ácido clorhídrico 3M usado en la impregnación, dando lugar a cloruros de Sn. Los cloruros de Sn son volátiles y pueden perderse en las sucesivas etapas de tratamiento térmico en aire y de activación en hidrógeno. La pérdida

de Sn de la muestra RePtSn-A se asocia a una pérdida de Sn en forma de cloruros volátiles que se han formado durante el proceso de impregnación de Re. La muestra RePtSn-B mantiene una relación atómica Pt-Sn similar a la del catalizador no modificado, $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, lo que significa que los lavados sucesivos en rotavapor son efectivos en fijar el Sn, posiblemente debido a la hidrólisis sucesiva de los cloruros de Sn, formados al impregnar el catalizador con la disolución de ReCl_3/HCl , formándose fases no volátiles, tipo oxiclорuros u óxidos de Sn. No obstante, el Re debe estar jugando un papel importante en la estructura final del catalizador RePtSn-B, impidiendo la formación de aleaciones Pt-Sn como en el caso del catalizador sin modificar.

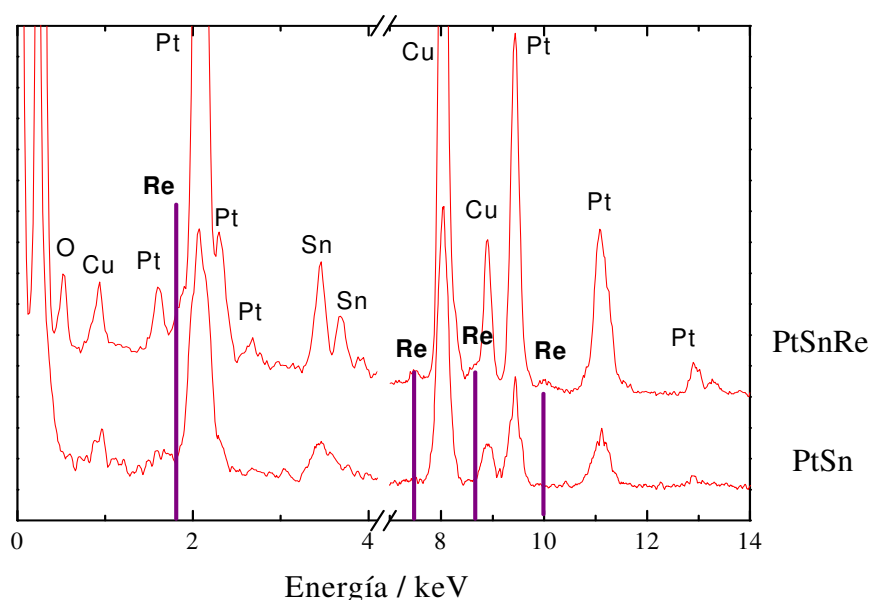


Figura 61. Espectros de rayos X dispersivos tomados de zonas amplias (~ 100 nm de diámetro) de las muestras $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ y RePtSn-B.

La distribución del Sn en la muestra RePtSn-B se estudió mediante mapeo de rayos X dispersivos. La Figura 62 es una imagen HAADF-STEM de la muestra RePtSn-B. El contraste en esta imagen depende del número atómico, Z . La técnica consiste en hacer un haz convergente de electrones, formando una sonda de 1,5 nm de diámetro con la que se escanea la región de interés. Los electrones que pasan más cerca de los núcleos atómicos son dispersados a altos ángulos debido a repulsiones electrostáticas entre los

núcleos y los electrones o dispersión de Rutherford. Los átomos con mayor número atómico, Z , provocan una mayor dispersión de electrones, proporcional al cuadrado del número atómico, $\sim Z^2$. El contraste es también proporcional al espesor cuando Z es constante. Estos electrones dispersados a alto ángulo son detectados por un detector anular. La señal medida es proporcional a los electrones que alcanzan el detector anular y, por tanto, proporcional al cuadrado del número atómico de los átomos que los dispersan cuando son alcanzados por el haz de electrones. Las zonas más brillantes en la imagen se corresponden con partículas metálicas de Pt, Sn y Re, con números atómicos de 78, 75 y 50, respectivamente, y las regiones más oscuras corresponden a las partículas de soporte de carbón, con menor número atómico ($Z = 12$). Las zonas negras corresponden a zonas en las que no hay ningún material. Los números atómicos de Pt, Re y Sn son muy parecidos como para que exista contraste suficiente como para poder diferenciar en la imagen su distribución en la muestra. En la imagen se observan claramente partículas de entre 10 y 40 nm y partículas mucho más dispersas sobre el soporte de 1-3 nm. Debido a que la diferencia de tamaño es muy grande entre las partículas grandes y pequeñas, el contraste de masa prevalece en este caso sobre el del número atómico y no se puede extraer información sobre su composición. No obstante, el haz de electrones puede escanearse siguiendo una trayectoria lineal y recoger simultáneamente la radiación de rayos X dispersivos. Posteriormente, y con ayuda del software de adquisición y procesamiento de datos, puede representarse la intensidad de rayos X emitidos con una determinada energía en función de la posición del haz de electrones. En la Figura 62 se han superpuesto a la imagen HAADF-STEM los perfiles de rayos X dispersivos correspondientes a las líneas Pt-M, Re-M y Sn-L. La distribución bimodal de tamaño de partículas parece estar vinculada a la composición de las mismas. Las partículas de mayor tamaño están compuestas de Pt, Sn y Re, mientras que las partículas pequeñas y mejor distribuidas sobre las partículas de carbón lo están de Sn y Re, principalmente.

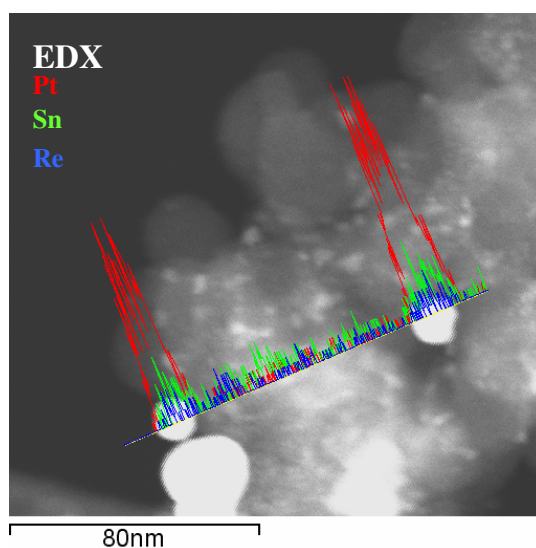


Figura 62. Imagen STEM de la muestra RePtSn-B y perfil lineal de rayos X dispersivos.

4.7. Caracterización electroquímica y actividad

La Figura 63 muestra los voltamperogramas cíclicos de electrodos preparados con las muestras $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, RePtSn-A y RePtSn-B en HClO_4 0,5 M a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y se compara con el obtenido para el catalizador Pt/C comercial, 40 % en peso de Pt. En el voltamperograma cíclico del catalizador comercial Pt/C se observa una corriente anódica típica de la formación de óxidos que comienza en este catalizador a 0,78 V. En la rama catódica puede observarse un pico de corriente asociado a la reducción de los óxidos con un máximo a 0,75 V. El voltamperograma de la muestra $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ muestra que la formación de óxidos ocurre a potenciales menos anódicos que en el caso de Pt/C. La rama anódica presenta una corriente de oxidación a partir de los 0,65 V y la rama catódica presenta un pico de reducción de óxidos con un máximo en 0,5 V. Janssen⁵⁶ clasificaría este perfil dentro del grupo D: formación de óxidos a potenciales ligeramente menos anódicos que a los que ocurre la formación de óxidos superficiales del Pt sólo. El efecto principal del Sn es modificar la oxofilicidad del Pt, desplazando el rango de potencial en el que se generan óxidos o hidróxidos superficiales a valores menos anódicos. La adición de Re al catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ produce unos cambios importantes en su voltamperograma cíclico. Estos cambios se resumen en los siguientes

puntos: reducción de la carga relacionada con la adsorción y desorción de hidrógeno, desaparición de los picos de formación y reducción de óxidos a 0,72 y 0,5 V, reducción de la corriente debida a la formación de la doble capa y aparición de un pico de formación de óxidos a 0,49 V y una pequeña onda de reducción de óxidos a 0,35 V. Estas características hacen del Re un metal compatible con el voltamperograma del tipo B según la clasificación de Janssen: formación de óxidos en la región de la doble capa del Pt. Sin duda, resulta muy llamativo el hecho de que la adición de Re provoque la desaparición de las características electroquímicas que el Sn inducía sobre el Pt, quedando únicamente las características asociadas al Re como las más representativas de los catalizadores ternarios.

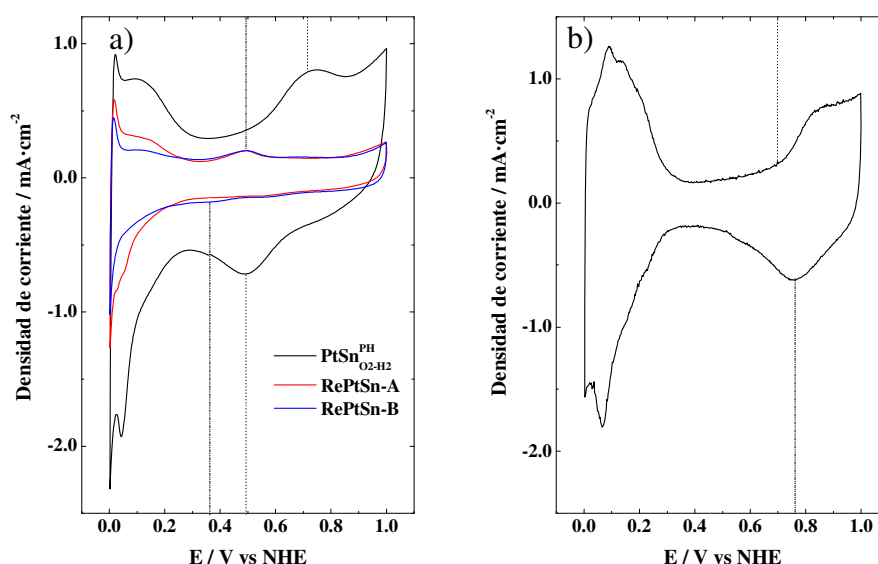


Figura 63. Voltamperogramas cíclicos de las muestras PtSn^{PH}_{O2-H2}, RePtSn-A y RePtSn-B registrados en HClO₄ 0,5 M a 10 mV/s; b) Pt-40%/C.

La Figura 64 recoge los perfiles de electrooxidación de CO_{ad} comparados con los voltamperogramas cíclicos registrados antes y después de la adsorción de CO en HClO₄ 0,5 M y a 10 mV·s⁻¹. El catalizador comercial de Pt/C presenta picos de oxidación muy estrechos, el principal a 0,75 V y otro, menos intenso, a 0,68 V, siendo 0,62 V el potencial a partir del cual comienza a oxidarse el CO_{ad}. La rama anódica del voltamperograma de oxidación de CO_{ad} del catalizador PtSn^{HP}_{O2-H2} presenta una banda ancha asociada a la oxidación de CO_{ad} empezando a 0,2 V y extendiéndose hasta los 0,9 V. Presenta un pico principal a 0,69 V, que no destaca tanto si se restase la corriente

debida a la formación de óxidos superficiales. El voltamperograma de oxidación de CO_{ad} del catalizador RePtSn-A indica que la oxidación de CO_{ad} comienza a partir de 0,35 V, presentando después un pico ancho asimétrico con máximo a 0,70 V, con su parte asimétrica más tendida entre 0,35 y 0,70 V. El catalizador RePtSn-B comienza a oxidar CO_{ad} a 0,2 V, aunque con una intensidad de corriente baja que no aumenta mucho con el potencial, hasta que se alcanzan los 0,5 V. A 0,50 V la densidad de corriente aumenta hasta alcanzar un valor constante que se mantiene hasta los 0,80 V. El efecto del Re sobre el comportamiento del catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ frente a la electro-oxidación de CO depende del método de adición. Cuando el Re se añade siguiendo el método A, el potencial al que se inicia la electro-oxidación de CO_{ad} se desplaza a potenciales más catódicos y se reduce la densidad de corriente de oxidación de CO_{ad} en el rango bajo de potenciales. Además, la forma del pico de la corriente de oxidación recuerda más a la del Pt. La adición de Re mediante el método B mantiene el potencial al que se inicia la electro-oxidación de CO_{ad} al mismo valor que el encontrado para el catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, 0,2 V y las corrientes de oxidación son mayores en un rango de potencial menor. Las áreas electroactivas estimadas a partir de la carga debida a la oxidación de CO_{ad} son 75, 45, 27, 21 $\text{m}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}}$, para Pt/C, $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, RePtSn-A y RePtSn-B, respectivamente.

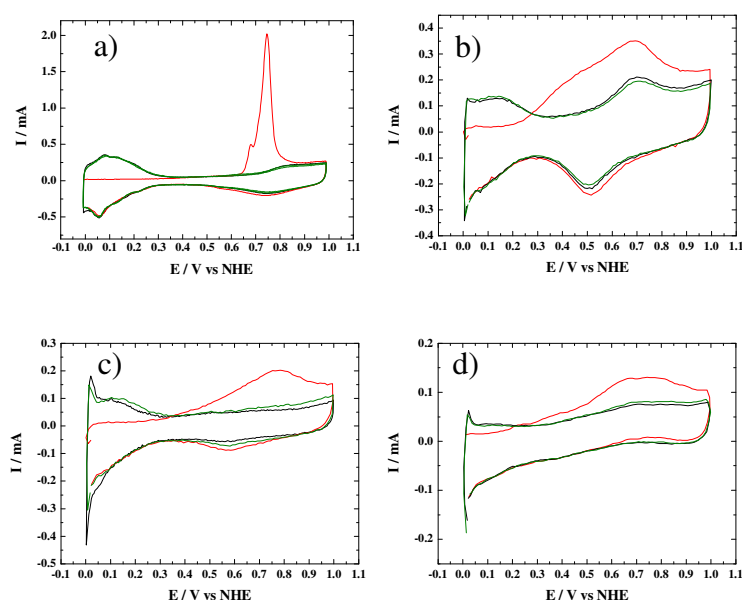


Figura 64. Voltamperogramas cíclicos de electrooxidación de CO en HClO_4 0,5 M a 10 mV/s de los catalizadores Pt/C (a), $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ (b), RePtSn-A (c) y RePtSn-B (d).

La Figura 65 muestra las voltametrías lineales de oxidación de etanol registradas a 10 mV/s en HClO₄ 0,5 M y CH₃CH₂OH 2M para los catalizadores PtSn^{PH}_{O₂-H₂}, RePtSn-A y RePtSn-B registradas a 25 °C y a 70 °C en dos experimentos realizados con electrodos nuevos en cada experimento, y del catalizador comercial 40 % Pt/C a 25 °C.

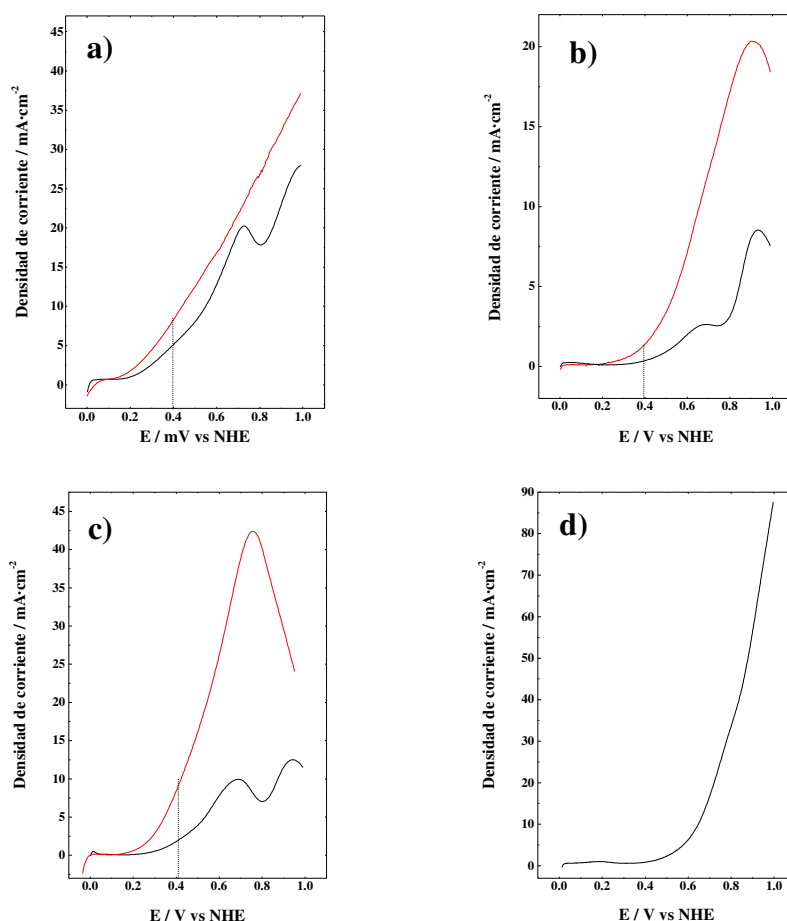


Figura 65. Voltamperogramas cíclicos de electrooxidación de CH₃CH₂OH 2M en HClO₄ 0,5 M a 10 mV/s de las muestras PtSn^{PH}_{O₂-H₂} (a), RePtSn-A (b), RePtSn-B (c) y Pt/C comercial (d) a 25 °C (negro) y 70 °C (rojo).

Los experimentos a 25 °C muestran una corriente de oxidación a partir de 0,15, 0,35, 0,25 V y 0,50 V, respectivamente para los catalizadores PtSn^{PH}_{O₂-H₂}, RePtSn-A, RePtSn-B y Pt/C comercial. Esos potenciales indican el inicio de la electro-oxidación etanol en cada electro-catalizador. El aumento del potencial de electrodo por encima de los valores de inicio de electro-oxidación de etanol provoca un aumento de las

corrientes de oxidación en todos los catalizadores de la serie. Los perfiles de electro-oxidación de etanol registrados a 25 °C presentan las siguientes características:

- En todas las muestras de la serie excepto en la de Pt/C se observan dos máximos en la densidad de corriente de oxidación entorno a 0,73 V y a 0,90 V. Los valores máximos de densidad de corriente depende del catalizador.
- Estos dos máximos están relacionados con la composición de los catalizadores. El máximo a 0,90 V está asociado con fases ricas en Pt, mientras que el máximo a 0,73 V sólo aparece en catalizadores con Sn.
- Los valores de densidad de corriente en los máximos a 0,73 y 0,90 V son 20 y 25 mA·cm⁻² para PtSn^{PH}_{O₂-H₂}, 3 y 8 mA·cm⁻² para RePtSn-A, 10 y 13 mA·cm⁻² para RePtSn-B y para el catalizador comercial Pt/C la densidad de corriente en un máximo cercano a 1 V es de 85 mA·cm⁻².
- La relación entre la densidad de corriente a 0,90 V y a 0,73 V aumenta en según el orden RePtSn-B < PtSn^{PH}_{O₂-H₂} < RePtSn-A << Pt/C.

En los experimentos llevados a cabo a 70 °C la evaporación del etanol se evita mediante un refrigerante acoplado a la celda. La densidad de corriente aumenta cuando la temperatura es 70 °C respecto a la densidad de corriente medida a 25 °C. La Figura 65 compara los voltamperogramas lineales a 25 y a 70 °C de las muestras PtSn^{PH}_{O₂-H₂}, RePtSn-A y RePtSn-B. La densidad de corriente es superior a mayor temperatura, como cabe esperar debido a la mejora de la cinética de reacción con el incremento de la temperatura. No obstante, la magnitud del incremento de la actividad o de la densidad de corriente es característico de cada catalizador. A 400 mV, el incremento de la densidad de corriente de 25 a 70 °C es de 1,7, 3,6 y 4,6 veces la densidad de corriente a 25 °C, respectivamente para los catalizadores PtSn^{PH}_{O₂-H₂}, RePtSn-A y RePtSn-B. Los voltamperogramas registrados a 70 °C únicamente presentan un máximo de densidad de corriente a > 1,0, 0,85 y 0,70 V, para los catalizadores PtSn^{PH}_{O₂-H₂}, RePtSn-A y RePtSn-B, respectivamente. Otro efecto de la temperatura es el desplazamiento catódico del potencial al que se inicia la oxidación de etanol. El desplazamiento que dicho potencial

experimenta depende del catalizador: 0,1, 0,15 y 0,15 V, para las muestras $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, RePtSn-A y RePtSn-B, respectivamente.

Los experimentos de electro-oxidación de etanol a 70 °C ponen de manifiesto que el aumento de actividad con la temperatura es mucho más significativo en las muestras con Re, especialmente en la muestra preparada por el método B. La estabilidad de estas muestras se estudió mediante cronoamperometría. En los experimentos de cronoamperometría, los electrodos son sometidos a 20 ciclos entre 0 y 1 V a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en HClO_4 0,5 M y luego eran transferidos a la celda con HClO_4 0,5 M y EtOH 2M manteniendo el potencial del electrodo en 0,05 V. A continuación el potencial se fija en 0,45 V y se mantiene durante 4 h; luego se sube a 0,55 V durante otras 4 h y, por último, el potencial se vuelve a fijar en 0,45 V. Los experimentos se registraron a 25 °C y a 70 °C. La Figura 66 muestra los cronoamperogramas de las muestras Pt/C, $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, Re-PtSn-A y Re-PtSn-B. Los valores iniciales de densidad de corriente son de 0,5, 0,65, 1,5 y $2,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La densidad de corriente a 25 °C y 0,45 V aumenta según la secuencia $\text{Pt/C} < \text{RePtSn-A} < \text{RePtSn-B} \ll \text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$. La densidad de corriente disminuye con el tiempo. Al cabo de 4 h la densidad de corriente es el 31, 28, 25 y 35 % respecto a la densidad de corriente inicial, respectivamente para los catalizadores Pt/C, RePtSn-A, RePtSn-B y $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$. De todos ellos, el catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ es el más estable. Al aumentar el potencial de trabajo a 0,55 V, se observa un salto en el valor de la densidad de corriente, de distinta magnitud dependiendo del catalizador. La densidad de corriente a 0,55 V es 4,5, 4,1, 23 y 3,3 veces la densidad de corriente antes de variar el potencial de trabajo, para los catalizadores Pt/C, RePtSn-A, RePtSn-B y $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, respectivamente.

La densidad de corriente al aumentar el potencial aumenta según la secuencia $\text{Pt/C} = \text{RePtSn-A} < \text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2} \ll \text{RePtSn-B}$. No obstante, a los pocos minutos después de aumentar el potencial la densidad de corriente del catalizador RePtSn-B disminuye por debajo de la densidad de corriente de del catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$. A este potencial, la estabilidad del catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ es inferior a la de los catalizadores Pt/C y RePtSn-A, a pesar de que al cabo de 4 h el catalizador bimetalico Pt-Sn sigue siendo el más activo.

La Figura 66b muestra los cronoamperogramas adquiridos a 70 °C. De nuevo, la secuencia en la que aumenta la densidad de corriente es RePtSn-A, RePtSn-B y $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$. La densidad de corriente inicial es de 1,3, 4,2 y 5,8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. El aumento con respecto a los valores iniciales de densidad de corriente a 25 °C son 2,0, 2,8 y 2,5 veces superiores, respectivamente. 40, 24 y 59 %, respectivamente. La estabilidad aumenta con la temperatura y la del $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ es superior a la de los catalizadores ternarios modificados con Re.

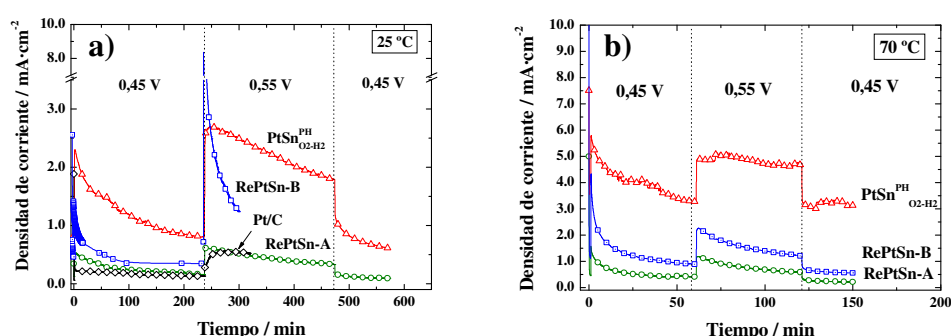


Figura 66. Cronoamperometría en HClO_4 0,5 M y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 2M de las muestras Pt/C, $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$, RePtSn-A y RePtSn-B a 25 °C (a) y 70 °C (b).

4.8. Discusión

El Re se eligió para modificar el catalizador $\text{PtSn}^{\text{PH}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ por las propiedades catalíticas de este metal. El Re es ampliamente usado en catalizadores para el reformado de naftas³⁶⁶⁻³⁶⁸, en la que se dan reacciones en las que se forman y se rompen enlaces C-C. La formulación Pt-Re ha sido usada también en la electro-oxidación de metanol⁵⁰ y en la electro-oxidación de CO ³⁶⁹. Sin embargo, la formulación Pt-Re no parece superar la actividad del Pt en pilas de combustible de etanol directo³⁷⁰.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** resume los valores de composición atómica obtenida por EDS, los tamaños de partícula medios deducidos de las fotografías de transmisión electrónica, los valores de potencial a partir del cual comienza la oxidación de CO_{ad} , E_{CO} , y etanol, E_{EtOH} , el área electroactiva, AEA y el

IV. Catalizadores ternarios Re-SnPt/C para la reacción de electro-oxidación de etanol

valor de densidad de corriente a 0,45 V, 70 °C y 60 minutos obtenidos en los cronoamperogramas normalizados por el área activa de Pt.

Tabla 20. Resumen de parámetros de caracterización físico-química, electroquímica y parámetros de actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol.

Sample	EDS	Tamaño* (nm)	E _{CO} (V)	AEA (m _{Pt} ² ·g _{Pt} ⁻¹)	E _{EtOH} (V) [§]	J _{450 mV} (mA·cm _{Pt} ⁻²) [‡]
	Pt _{at} /Sn _{at} /Re _{at}					
Pt/C	-	4,2	0,55	75	0,45	-
PtSn ^{PH} _{O₂-H₂}	3:1:0	3,6	0,20	45	0,23	530
RePtSn-A	6:1:1	8,9	0,35	27	0,34	450
RePtSn-B	3:1:3	10,3	0,20	21	0,31	224

* Microscopía electrónica.

§ Valores tomados para una densidad de corriente de 0,1 mA·cm⁻².

‡ Valores tomados a 70 °C y 60 minutos.

La voltametría cíclica revela que la adición de Re al catalizador Pt-Sn conduce a unos catalizadores en los que el efecto del Sn a penas se observa. Estos resultados vienen a reforzar las conclusiones obtenidas mediante la caracterización físico-química. La disminución del área activa de Pt y la desaparición de las fases aleadas Pt-Sn son los dos efectos más relevantes asociados a la adición de Re mediante ambos métodos. El método B, en el que existe una etapa de precipitación hidrolítica tras impregnar con la disolución ácida de ReCl₃, favorece la formación de fases de Sn no volátiles, de forma que el contenido en Sn de la muestra RePtSn-B es similar al de la muestra inicial, PtSn^{PH}_{O₂-H₂}. No obstante, tal y como refleja el patrón de difracción de rayos X y los perfiles de EDS, en esta muestra el Sn se segrega de las partículas, desapareciendo la fase aleada Pt-Sn. Los voltamperogramas cíclicos muestran que el comportamiento superficial de las muestras ternarias está más cerca del de catalizadores Pt-Re que del esperado para los catalizadores Pt-Sn. El Re no desplaza el potencial al que se inicia la electro-oxidación de CO_{ad} hacia valores menos anódicos que el potencial al que se inicia

la electro-oxidación de CO_{ad} sobre el catalizador Pt-Sn sin modificar. Reduce sustancialmente el área electroactiva del catalizador y la actividad del mismo para la reacción de electro-oxidación de etanol. Para descartar que la baja actividad se deba a un efecto de pérdida de área activa, los valores de densidad de corriente obtenidos en los experimentos de cronoamperometría a 70 °C, 450 °C y 60 minutos se normalizaron, en lugar de por el área de electrodo, por el área activa de Pt expuesto, AEA. Los valores, $J_{450\text{mV}}$, se recogen en la última columna de la Tabla 20. Estos valores vienen a indicar la actividad específica de los centros activos de Pt expuestos en cada catalizador. Para el catalizador de Pt-Sn se obtiene un valor de $530 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$. Para los catalizadores RePtSn-A y RePtSn-B, 450 y $224 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$, respectivamente. Por tanto, la baja actividad de los catalizadores Re-PtSn no puede explicarse únicamente por su menor área activa, sino por que los centros son menos activos.

Capítulo V: An EC-FTIR study of ternary Rh-PtSn/C for ethanol electrooxidation

5. An EC-FTIR study of ternary Rh-PtSn/C for ethanol electro-oxidation: effect of surface composition

The effect of the addition of Rh to carbon supported Pt₃Sn/C electrocatalysts for the electrooxidation of ethanol is evaluated by Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy (SPAIRS). This technique provides valuable information about the nature and evolution of the electrocatalytic particles with the applied potential by means of the adsorption of probe molecules such as CO. Furthermore, it allows the identification of intermediates species and final products of the electrooxidation of ethanol, and their evolution with the reaction potential. The modification of Pt₃Sn/C with variable amounts of Rh results in results in electrocatalysts with superior performance for the electrooxidation of ethanol. The addition of Rh to Pt₃Sn/C promotes the oxidative dehydrogenation of ethanol to CO even at low potentials, $E < 0.2$ V vs NHE. Furthermore CO₂ and acetic acid formation are promoted over those electrodes, especially on 1Rh-PtSn/C.

5.1. Introduction

The development of electrocatalysts for the electrooxidation of ethanol along with the understanding of the reaction mechanism or the identification of the intermediate species is a hot topic for the scientific community. This is because ethanol is considered as the ideal fuel for the so called direct alcohol fuel cells, traditionally fuelled with methanol.⁵ A number of reasons could justify the choice of ethanol; it is less toxic or corrosive than methanol, its energy density is 30 % higher as compared to methanol and it presents a more convenient distribution logistics, and perhaps more importantly, it can be obtained from renewable resources.^{76,153,371}

The mechanism of the electrooxidation of ethanol in acid media over a Pt surface has been studied.^{65,345} It involves the electrochemical adsorption of ethanol by the alpha carbon (the one bearing the OH group) onto Pt sites releasing one electron and one proton⁶⁵. In successive dehydrogenation steps acetic acetaldehyde and acetic acid are produced. Acetaldehyde can readsorb on Pt as acetyl species and be dissociated into

CH_x fragments and CO that can be completely oxidized to CO₂ at electrode potentials > 0.5 eV. In the optimal scenario, when the C-C bond is dissociated and the fragments are oxidized into CO₂, the total number of electrons released per molecule of ethanol is 12. Despite the ability of Pt to activate the C-C bond, bare-Pt is not suitable electrocatalyst for ethanol fuel cells since the process requires high overpotential and, even at those high potentials, the reaction kinetic is slow. As a matter of fact, the actual efficiency of ethanol electrooxidation to CO₂ over on Pt catalysts, as determined by electrochemical infrared reflection-absorption spectroscopy (EC-IRAS) and differential electrochemical mass spectrometry (DEMS), is low; acetaldehyde and acetic acid, in different proportions being the main products.^{153,171,372}

On the other hand, Pt is known to be poisoned by CO, which is itself an intermediate species formed during the electrooxidation of ethanol. The presence of metals such as Ru, Mo, or Sn, being more oxophilic than Pt, are known to promote CO electrooxidation.⁸⁸

Several approaches to the designing of efficient electrocatalysts for the electrooxidation of ethanol have been reported. Some of them focused on the structure of the catalytic particles. For instance, by generating high index faceted Pt particles the catalytic activity and selectivity to CO₂ of Pt/C can be improved.^{35,373} The same is true for PtNi/C catalysts³⁷. However, high index planes are not stable in nanoparticles, hence the mass activity of those catalysts is low. Most studies, however, deal with bimetallic particles, typically Pt-M (M=W, Pd, Rh, Re, Mo)⁷⁶; PtSn and PtRu^{5, 171,291,148,150,370,374-375} being the most active ones. The predominant role of the Pt₃Sn phase has been recently reported.³⁷⁶⁻³⁷⁷ The addition of a third metal function (Ru, In, W) to PtSn/C catalysts has been reported to increase CO₂ selectivity and/or improve the performance of ethanol electrooxidation in a single cell.^{153,289,303,351,378} In this context, the incorporation of Rh on the formulation of electrocatalyst for ethanol electrooxidation is receiving increasing attention.^{70,379-381} In fact, in the field of heterogeneous catalysis for ethanol reforming it is well established that Rh plays a certain role in the dissociation of the C-C bond.³⁸² On the other hand it is also

demonstrated that Rh (111) surfaces lacks of electrocatalytic properties for the electrooxidation of CO_{ad} and ethanol.³⁸³⁻³⁸⁴

Features such as the role of Rh or whether Sn should be either as an individual oxide phase or forming an actual alloy with Pt are not clear hitherto.

In this work the performance of a series of Rh-modified carbon supported Pt₃Sn catalysts for the CO_{ad} and ethanol electrooxidation reactions has been studied by Single Potential Alteration Infrared (SPAIRS). This technique is based on the drastic enhancement in the IR absorption of molecules existing in close proximity to rough metal surfaces, named Surface Enhanced Infrared Absorption, SEIRA effect.³⁸⁵ Rh addition results in superior electrocatalysts for the oxidation of ethanol. At low potentials, ethanol adsorption on the Rh-modified electrodes yields CO_{ad} species.

5.2. Catalyst preparation

Ternary samples were prepared by successive impregnation of the PtSn^{PH}_{O₂-H₂} with 50 ml of a water solution of RhCl₃ 1.0mM and 3.0 mM. The recovered solids were subjected to the same thermal treatment. The Rh loading was of 1 and 3 %wt, 1Rh-PtSn/C and 3Rh-PtSn/C, respectively. A further bimetallic sample with atomic ratio PtRh = 1 and total metal loading of 40 %wt, PtRh/C was obtained.

5.3. Physicochemical characterization

Figure 67 depicts representative TEM micrographs of the electrocatalysts under study. It can be seen how the metal particles are homogeneously distributed over the carbon support, especially the ones synthesized from PtSn/C. Table 21 reports the mean particle size measured by counting 300 particles and the standard deviation of the mean. The mean particle size of the samples lies within a narrow range between 3 and 6 nm. As evidenced by the particle size distributions shown in Figure 67, the frequency of the large particles is very low. The atomic composition of the samples was measured by

EDS and the mean values of the analyses conducted over more than 10 regions of each sample are collected in Table 21. The Pt/Sn atomic ratio is Pt/Sn \sim 3, matching the nominal value. Also, the Rh content in 3Rh-PtSn/C is almost three times higher as compared to 1Rh-PtSn/C, in good agreement with the nominal values.

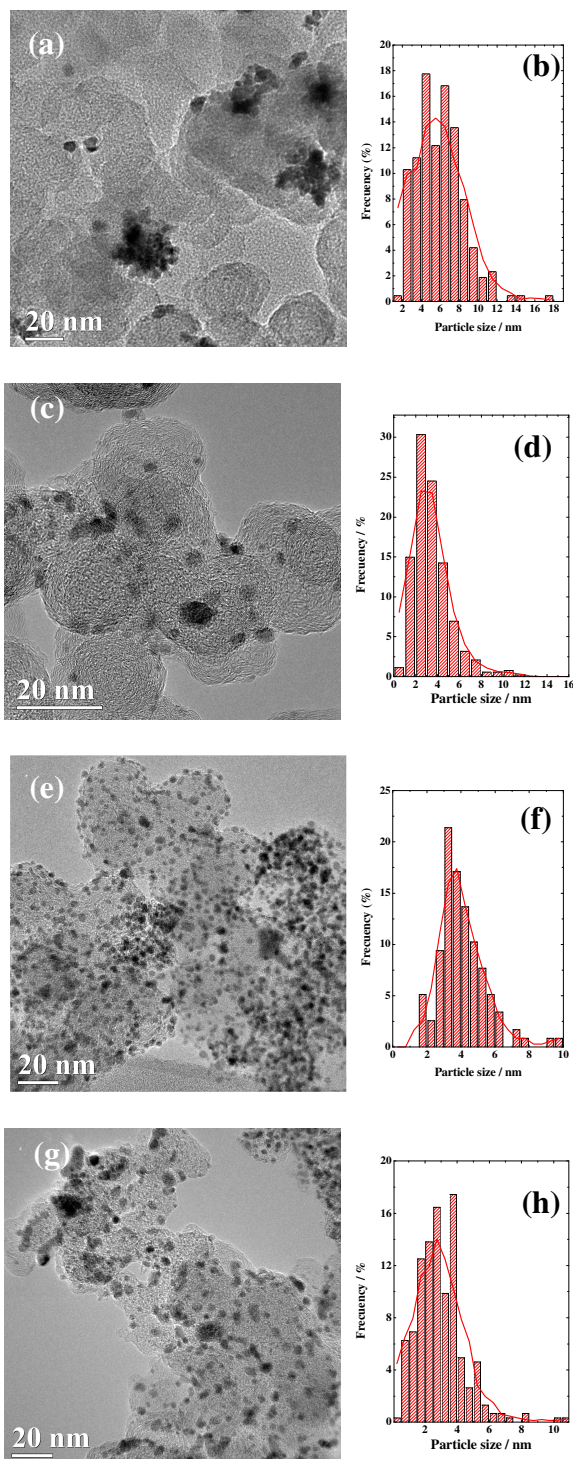


Figure 67. TEM micrographs and particle size distributions of PtRh/C (a), PtSn/C (b), PtSn-1Rh/C (c) and PtSn-3Rh/C (d).

Table 21. Summary of physicochemiscal characterization.

Sample	d _{TEM} (nm)	EDX (% atomic)			XPS (% atomic)			XRD	
		Pt	Sn	Rh	Pt	Sn	Rh	Phase 1	Phase 2
PtSn/C	3.6±2.3	74	26	0	55	45	0	3.921	3.982
PtSn-1Rh/C	4.1±1.4	71	24	4	54	40	6	3.921	3.984
PtSn-3Rh/C	3.0±1.5	68	21	11	40	40	20	3.920	3.983
PtRh/C	6.0±2.5	51	0	49	70	0	30	3.902	-

Figure 68 shows the diffractograms of the samples. The diffraction peaks were indexed according to the fcc structure of Pt. The peak at 2θ around 25° is assigned to the 002 graphite planes of carbon. A careful analysis of the diffraction patterns indicates the presence of two sets of fcc phases in PtSn/C and Rh-PtSn/C samples. The lattice parameters of the crystal phases were calculated according to a linearized expression of the geometrical relationship between the Miller indexes (h,k,l) of the diffraction peaks and the interplanar distances, d_{hkl} , (35) calculated by the Bragg law to the diffraction peak position in the diffraction patterns.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (35)$$

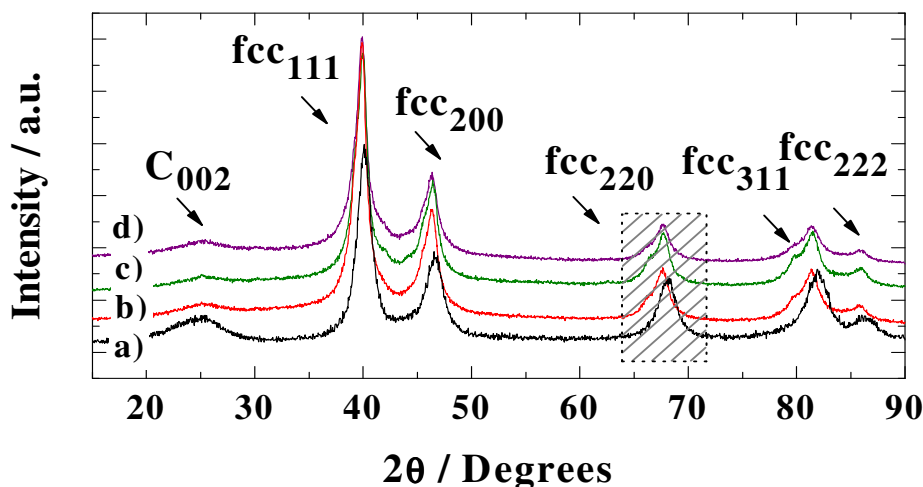


Figure 68. X-ray diffractograms of samples PtRh (a), PtSn-3Rh (b), PtSn-1Rh (c) and PtSn (d).

The values of the lattice parameters of each phase are collected in Table 21. The lattice parameter usually reported for Pt nanoparticles is 3.917 Å.³⁴⁰ The lattice parameter of the sample PtRh/C is 3.902 Å. Such decreasing of the lattice parameter reflects a contraction on the crystal lattice of Pt, due to the dissolution of Rh, which has a smaller atomic size than Pt, into the lattice. A careful analysis of the diffractogram of the Rh-PtSn/C samples reveals the co-existence of two sets of fcc structures. Figure 69 depicts the reflection peak corresponding to the 220 crystal planes. For the Rh-PtSn/C samples, this peak presents a distinct shoulder to the lower 2θ values. This is because the 220 reflection is in fact a contribution of two individual fcc phases with lattice parameter values of ~ 3.921 Å and ~ 3.982 Å. The former value is in line with a Pt-rich type phase in which a partial dissolution of Sn into the Pt lattice has occurred, $PtSn_x$. The latter value is in line with the presence of a crystal phase with a higher Sn content, close to the stoichiometric alloyed phase Pt_3Sn which has a lattice constant of 4.001 Å.³⁶⁰ Peaks ascribed to isolated Sn or Rh crystallites were not found. The addition of Rh does not affect the crystal structure of the metal particles so it is presumably incorporated into the lattice of the $PtSn_x$ particles. Unnoticed SnO_x amorphous phase may exist in the samples.

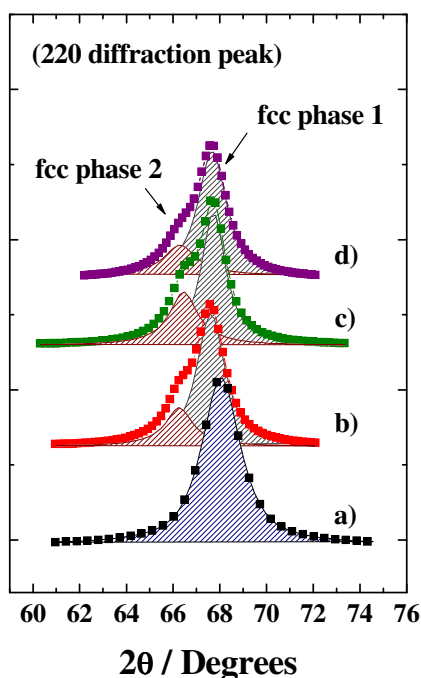


Figure 69. Deconvolution of 220 X-ray diffraction peaks of samples PtRh/C (a), PtSn-3Rh/C (b), PtSn-1Rh/C (c) and PtSn/C (d).

The surface composition of the samples was analyzed by XPS. The C1s, Pt 4f, Rh 3d and Sn 3d core levels were analyzed and the most intense component of the former peak was set at 284.6 eV and used as internal reference to account for charge effects. Table 22 summarizes the binding energies and relative atomic abundance of the species observed by XPS. The spectrum recorded for the Pt 4f core level of the samples comprises three doublets whose most intense Pt 4f_{7/2} peaks appear at 72.8, 74.2 and 75.0 eV. Such binding energy values are assigned to Pt⁰, Pt(II) and Pt(IV) species, respectively. The presence the Pt oxidized states accounts to the interaction of Pt with the support and to air exposure.³⁸⁶⁻³⁸⁷ The Sn 3d core level spectra displays two components; the former one, identified by a Sn 3d_{5/2} peak at ca. 486.5 eV, is assigned to Sn(0) species¹⁶⁰ and accounts to ca. 90 % of all Sn atoms in the sample. The second species is characterized by a peak at ca. 488.0 eV indicating the presence of a certain amount of Sn(IV) species in the sample, probably as a consequence of air exposure.

Table 22. Results of the X-ray photoelectron spectroscopy analyses.

Sample	Pt 4f	Rh 3d	Sn 3d
--------	-------	-------	-------

PtSn/C	71.1 (63)	-	486.5 (96)
	72.8 (26)		488.0 (4)
	75.0 (11)		
PtSn-1%Rh/C	71.3 (52)	307.0 (100)	486.4 (88)
	72.7 (32)		488.1 (12)
	75.0 (16)		
PtSn-3%Rh/C	71.2 (53)	307.5 (100)	486.3 (91)
	72.7 (36)		488.0 (9)
	75.2 (16)		
PtRh/C	71.2 (59)	307.3 (100)	-
	72.5 (24)		
	74.1 (17)		

The presence of Rh is identified by a single peak at ca. 307.0 eV assigned to Rh(0) species. The most relevant results obtained from the XPS analysis of the samples are collected in Table 22. The area of the XPS peaks (corrected to the actual atomic sensitivity factors) was used to estimate the surface composition of the samples. Table 21 compares the atomic bulk composition of the samples obtained by EDX with the atomic surface composition of the samples derived of the XPS analysis. The Pt/Sn atomic ratio of all samples is 3:1; however, the Pt/Sn surface atomic ratio is ~ 1:1. This result implies that the surface of the Rh-PtSn /C samples is enriched in tin. Noticeably, the atomic bulk content of Rh for 1Rh-PtSn/C and 3Rh-PtSn/C are 4 and 11 %at, respectively, while the surface contents are 6 and 20 %at.

5.4. Electrochemical and in situ EC-FTIR study

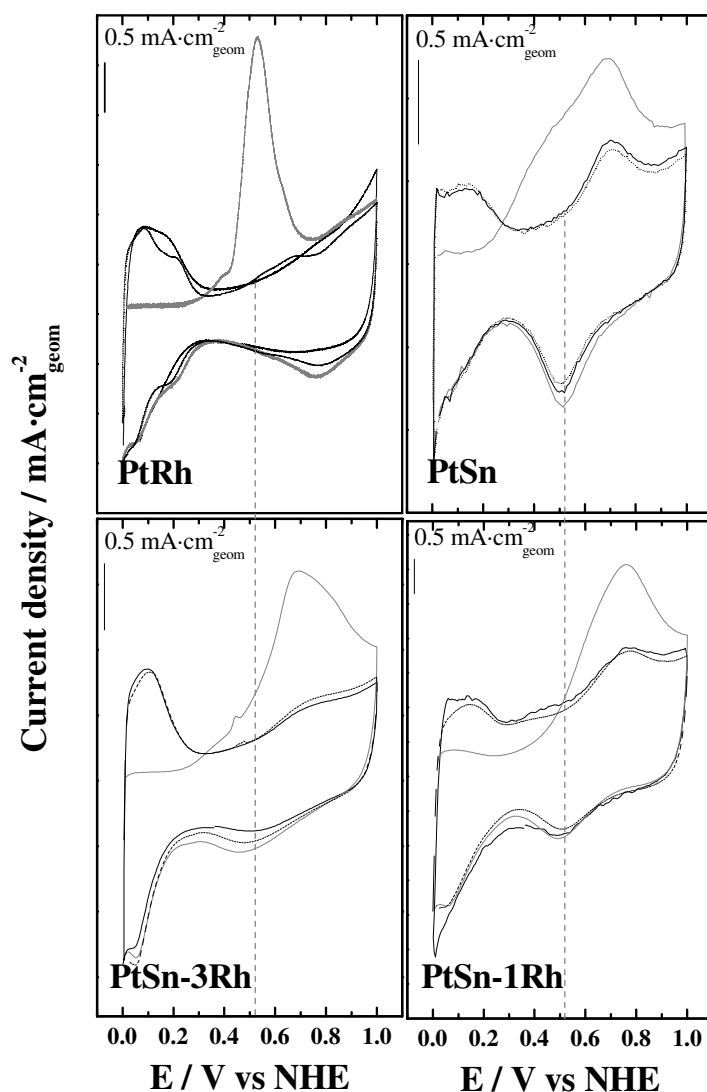


Figure 70. Cyclic voltammograms recorded in 0.1 M HClO₄ at 10 mV/s (black), oxidation profiles of pre-adsorbed CO (gray) and cyclic voltammograms before CO oxidation (dotted black).

Figure 70 shows the cyclic voltammograms of the samples recorded in 0.5M HClO₄. The peaks for the formation and oxidation of adsorbed hydrogen appear ill-defined on the polimetallic catalysts as compared to those recorded on Pt. In addition, the position and shape of the oxide reduction peak is characteristic of the actual composition of each samples. The current density recorded during the reduction of the oxide layer in PtRh/C displays a maximum at $E_p \sim 780$ mV. The presence of Sn causes a shift of this peak to less positive values, recording a maximum current density value at

$E_p \sim 450$ mV. This is because the presence of Sn results in a more oxophilic surface, prone to generate oxide species, hence impeding their reduction. These observations are in line with previous reports on PtSn electrodes.¹⁴⁵⁻³⁷⁷

The CO_{ad} stripping analysis is also shown in Figure 70. The voltammograms of the CO_{ad} electrooxidation on PtRh/C exhibits a single sharp peak with $E_p^{\text{CO}} \sim 550$ mV. On the contrary, for the Sn-containing samples CO_{ad} is oxidized over a broad potential region between ~ 200 mV and 1 V.³⁷⁶ The presence of Rh results in a shifting of the onset of the COad oxidation to more positive values.

PtSn/C exhibits the best performance in the CO_{ad} electrooxidation in terms of the onset of the oxidation potential, although PtRh/C oxidizes CO_{ad} with a higher current density and the oxidation peak is narrower than the peak of COad oxidation in PtSn/C. This means that the sites where CO adsorbs are more homogeneous in PtRh/C, while in PtSn/C these sites are less homogeneous. PtSn/C seems to display CO_{ad} species easy and hard to oxidize species, at lower and higher electrode voltage values compared to pure Pt/C, i.e. 770 mV.¹⁶⁰

Figure 71 compares the current densities profiles recorded during the forward scan in 0.1 M HClO_4 + 0.1 ethanol. The oxidation of ethanol occurs in a broad wave, reaching a maximum current density at ca. 800 mV for all samples except for 3Rh-PtSn/C, having the $E_p \sim 750$ mV. At more positive potential values the oxidation rate declines. This deactivation is attributed to the formation of a permanent layer of PtO_x and strong adsorption of ethanol electrooxidation by-products which block the access of ethanol molecules to the active sites. Noticeably, the ethanol electrooxidation profile in PtSn/C and 1Rh-PtSn/C displays a shoulder at 700 mV related to the presence of surface Sn species, which provide OH_{ad} groups at lower electrode potentials, well as amorphous SnO_x species or partially oxidized Sn atoms at the surface of alloyed PtSn particles.¹¹⁰ This shoulder is observed neither in 3Rh-PtSn/C nor in PtRh/C. Also, the onset potential and initial rate for the oxidation of ethanol is characteristic of each sample. The inset to Figure 71 is a magnification of the oxidation profile of ethanol illustrating the potential at which the current density is $0.02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{geom}}$. This value has

been taken as reference to compare the performance of the catalysts. The values recorded follow the order: 205 mV for 1Rh-PtSn/C, 260 mV for 3Rh-PtSn/C, 400 mV for PtSn/C and 490 mV for PtRh/C. This tendency shows that Sn is a good promoter for the electrooxidation of ethanol, and more importantly, that Rh addition has a positive effect for the oxidation of ethanol, especially within the potential region between 50 and 600 mV.

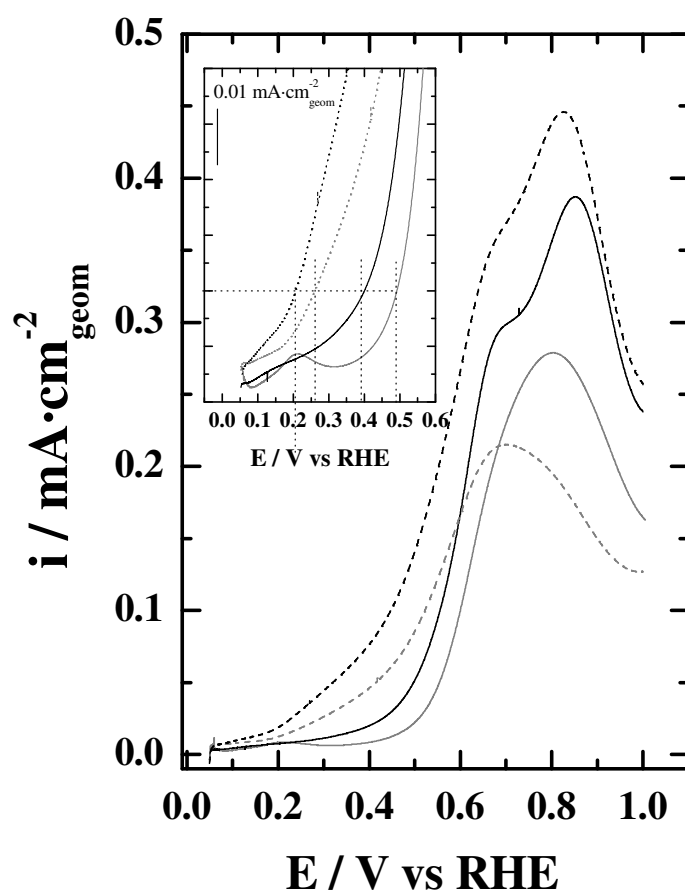


Figure 71. Forward scan of samples PtRh/C (solid gray), PtSn/C (solid black), PtSn-1Rh/C (dotted black) and PtSn-3Rh/C (dotted gray) 0.1 M HClO_4 and 0.1 M ethanol at $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

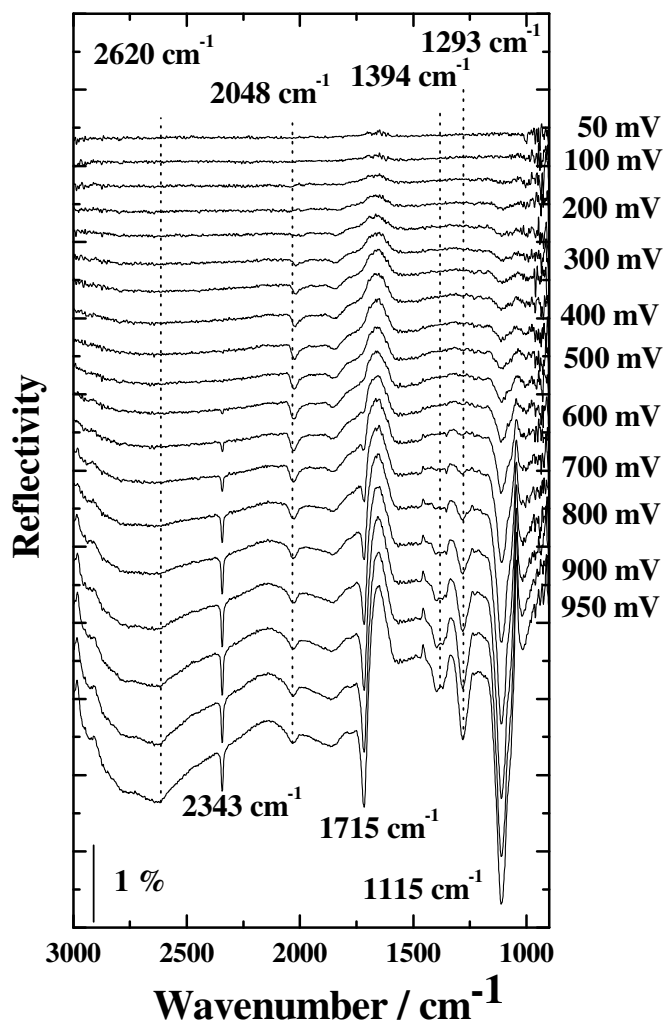


Figure 72. SPAIRS spectra recorded between 3000 and 900 cm^{-1} in HClO_4 0.1 M and 0.1 M ethanol for sample PtSn/C.

Figure 72 shows a set of FTIR spectra recorded during a SPAIRS experiment for the ethanol electrooxidation on PtSn/C. The spectrum recorded at the beginning of the experiment, 50 mV, is depicted on top, and then ordered downward with the increasing acquisition potential. A number of bands are developed with the increasing electrode potential. According to the criteria adopted, the bands with positive reflectivity are related to disappearing species, while the bands with negative reflectivity are related to appearing species. The assignment of the most intense bands in the spectra is shown in

Table 23: Briefly, CO_2 and CO_L appear at ca. 2343 and 2030 cm^{-1} respectively. The broad band at $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ can be assigned either to HClO_4 or acetaldehyde. Although HClO_4 is not strongly adsorbed, its concentration close to the surface of the electrode increases with electrode potential.³⁸⁸ The band at 1715 cm^{-1} is due to the $\nu(\text{C=O})$ stretching mode of the carbonyl groups both in acetic acid and acetaldehyde. Therefore, it would be perilous to assign the band at 1715 cm^{-1} unambiguously to one individual species. The most characteristic bands of formic acid and formaldehyde also overlap with those of acetic acid and acetaldehyde.

Table 23. Assignment of FT-IR vibration modes^{39,389-390}

FT-IR band	Species	Vibration mode
3500 – 3000 cm^{-1} (wide band)	water	$\nu(\text{O-H})$ str.
3000 – 2500 cm^{-1} (several bands)	AAL	$\nu(\text{C-H})$ asym. str. of $-\text{CH}_3$ $\nu(\text{C-H})$ sym. str. of $-\text{CH}_3$ $\nu(\text{C-H})$ str. of $-\text{CHO}$
	AA	$\nu(\text{C-H})$ asym. str. of $-\text{CH}_3$ $\nu(\text{C-H})$ sym. str. of $-\text{CH}_3$ $\nu(\text{O-H})$ str. of $-\text{COOH}$
2343 cm^{-1}	CO_2	$\nu(\text{O=C=O})$ asym. str.
2048 cm^{-1}	CO_L	$\nu(\text{C=O})$ str.
1920 cm^{-1}	CO_B	$\nu(\text{C=O})$ str.
1715 cm^{-1}	AAL	$\nu(\text{C=O})$ str. of $-\text{COH}$
	AA	$\nu(\text{C=O})$ str. of $-\text{COOH}$
1600 cm^{-1}	water	$\delta(\text{H-O-H})$ in-plane def. (bend)
1394 cm^{-1}	AAL	$\delta(-\text{CH}_3)$ sym. def. (bend)
1280 cm^{-1}	AA	Coupled $\delta(\text{O-H})$ and
	AA	$\nu(\text{C=O})$ str. of $-\text{COOH}$
1110 cm^{-1}	HClO_4	$\nu(\text{Cl-O})$ str.
	AAL	$\nu_w(\text{C-H})$ wagging
1067 cm^{-1}	Ethanol	$\delta(\text{C-C-OH})$ bending

Table 24 summarises the onset potential for the formation of CO₂, CO_L, adsorbed carbonyl groups and acetic acid. The presence of CO_{ad} species on the surface of the electrocatalyst, corroborated by the band at ca. 2030 cm⁻¹, accounts to the dissociative electrooxidation of ethanol, according to the following reaction:³⁰



Table 24. Summary of the onset potentials for CO₂, CO_L, adsorbed carbonyl groups and AA.

	PtRh/C	PtSn/C	1Rh-PtSn/C	3Rh-PtSn/C
FT-IR band				
CO₂ (2343 cm ⁻¹)	450 mV	450 mV	450 mV	450 mV
CO (2048 cm ⁻¹ approx.)	200 mV	50 mV	50 mV	50 mV
Carbonyl (1720 cm ⁻¹)	600 mV	500 mV	500 mV	400 mV
AA (1398 / 1280 cm ⁻¹)	700 mV	600-650 mV	400 mV	450 mV

The bipolar shape of the CO_{ad} band on PtSn/C and the shifting of the ν(CO_L) position, from 2018 cm⁻¹ at 300 mV to ~2031 cm⁻¹ at 950 mV, coincides with previous reports for PtSn/C³⁹¹. The bipolar shape of the CO_L bands results from the subtractive nature of the SPAIR technique and the Stark effect.^{384,392} In fact, the observation of a bipolar-shaped band for CO_{ad} on PtSn/C whose maximum shifts positively with the potential shows that the dissociative adsorption of ethanol takes place already at 50 mV on PtSn/C. The positive effect of the addition of Sn to Pt electrodes for the dissociative adsorption of ethanol at low potentials has been reported.³⁷⁷

Figure 73 compares the spectral region between 2500 and 1800 cm^{-1} recorded during the ethanol electrooxidation on the different electrocatalysts. The sharp negative going band of CO_2 is located at 2343 cm^{-1} for all the samples and this position remains constant with the electrode potential. This is because the Stark effect is observed only for species for which the location of the adsorption band is potentially dependent.³⁹³ On the contrary, the band assigned to CO_L exhibits a bipolar shape and its position depends upon catalyst's composition.

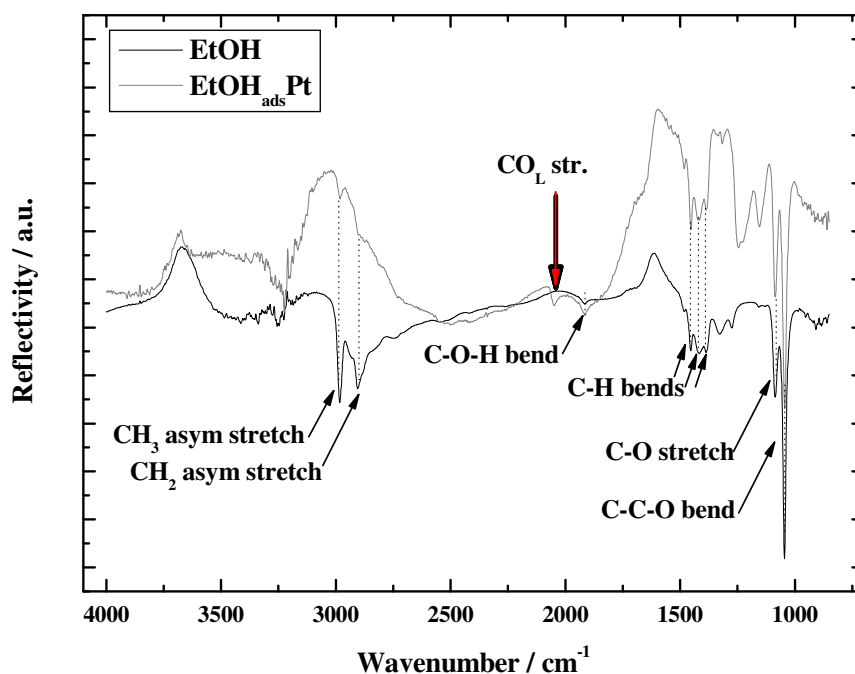


Figure 73. FTIR spectra of an aqueous solution of ethanol 0.1 M recorded in the electrochemical cell used in the SPAIRS experiments with the working electrode polished (black) and loaded with Pt/C (40%wt metal, Johnson Matthey).

When recorded at 400 mV, the band due to CO_L species appears at 2032, 2033, 2058 and 2069 cm^{-1} for PtRh/C, 3Rh-PtSn/C, 1Rh-PtSn/C and PtSn/C, respectively. The $\nu(\text{CO}_L)$ shifting is related to the different strength of the CO adsorption on metal particles of different surface composition. It is well established that the $\nu(\text{CO}_L)$ frequency is dominated by the electron back-donation of the metal to the $2\pi^*$ C-O

antibonding orbital.³⁹⁴ Thus, the magnitude of the $\nu(\text{CO}_\text{L})$ frequency shift is related to the actual electron density of the adsorption sites. The $\nu(\text{CO}_\text{L})$ frequency follows the order: PtRh/C \sim 3Rh-PtSn/C $>$ 1Rh-PtSn/C $>$ PtSn/C.

Figure 74 shows the evolution of the intensity of the CO_2 and CO_L bands on the electrocatalyst.

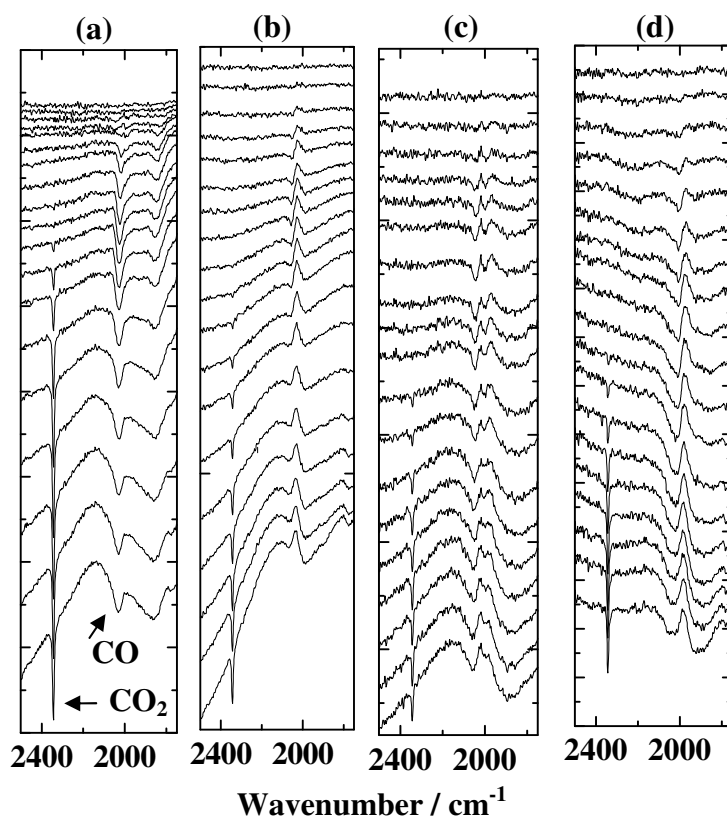


Figure 74. SPAIRS spectra recorded between 2500 and 1750 cm^{-1} in HClO_4 0.1 M and 0.1 M EtOH for samples PtRh (a), PtSn (b), PtSn-1Rh (c) and PtSn-3Rh (d).

As discussed above, the surface of PtSn/C is partially covered by CO_L already at 50 mV becoming oxidized with the increasing the electrode potential.

The shape of the CO_ad band is more complex for the ternary samples, probably due to the contribution of CO adsorbed over metal particles with different composition. The surface of both 1Rh-PtSn/C and 3Rh-PtSn/C are initially covered with CO_ad , which means that ethanol adsorbs dissociatively over the surface of these catalysts.

On the contrary, the shape of the CO_L band in the spectra recorded with PtRh/C is not bipolar, which implies that there are no CO_{ad} species adsorbed on the surface of the catalyst at the electrode potential at which the background spectrum is recorded. The CO_L band becomes observed only at $E \geq 300$ mV and the surface remains covered by CO_{ad} at the more positive potentials. It seems that the dissociative adsorption of ethanol on PtRh/C is impeded at $E \leq 50$ mV; however, the behaviour of the CO_{ad} band could imply that the dissociation of the C-C bond happens at more positive potentials on this sample.

Noticeably, the intensity of the CO_2 band increases with the electrode potential more rapidly for the Rh-containing samples. This feature suggests that the dissociation of the C-C bond is enhanced by Rh, especially at electrode potentials more positive than 500 mV.

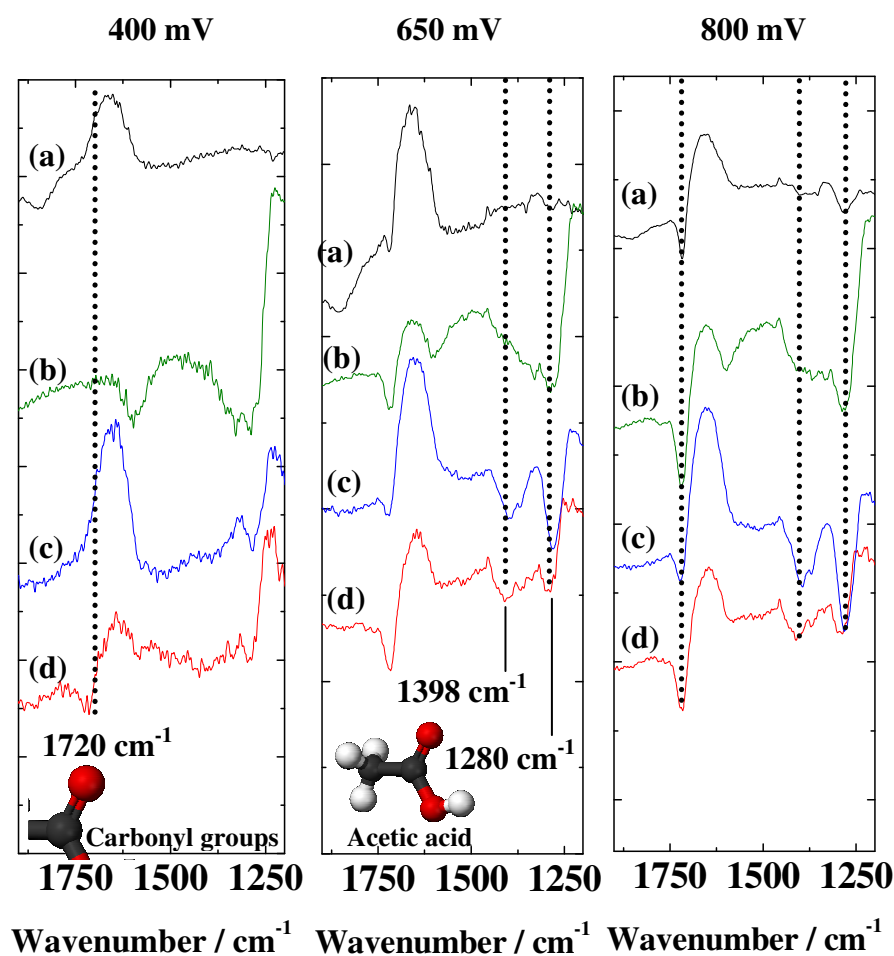


Figure 75. SPAIRS spectra of samples PtRh (a), PtSn (b), PtSn-1Rh (c) and PtSn-3Rh (d) between 1900 and 1200 cm^{-1} at three electrode potentials recorded in 0.1 M HClO_4 + 0.1 M ethanol.

Figure 75 compares the FTIR spectra between 1750 and 1250 cm^{-1} for PtRh/C, PtSn/C, 1Rh-PtSn/C and 3Rh-PtSn/C recorded at 400, 650 and 800 mV. Table 25 summarizes the ratio of the intensities of the bands at 1725 cm^{-1} assigned to adsorbed carbonyl groups (acetic acid and acetaldehyde) and at 1280 cm^{-1} due to the deformation mode δ_{OH} of the $-\text{COOH}$ group of adsorbed acetic acid molecule. Acetic acid (AA) and acetaldehyde (AAL) are the main by-products of the ethanol electrooxidation reaction. The band intensity ratio, defined as $(\text{AAL}+\text{AA})/\text{AA}$ accounts to the relative production of acetaldehyde and acetic acid. At 400 mV those bands were not observed in the spectrum recorded for the electrooxidation of ethanol on PtRh/C. This result is somehow expected given the very low current density recorded at this potential during the ethanol electrooxidation reaction. At more positive electrode potentials these bands are clearly observed on PtRh/C and their intensity ratios are 1.0 and 0.9 at 650 and 800 mV, respectively. The bands corresponding to the acetic acid are observed at 400 mV on PtSn/C but the spectrum lacks of the band due to the carbonyl group, i.e., AA is the main by product at this potential. At higher potentials, both AA and AAL are observed. The spectrum recorded at 400 mV on 1Rh-PtSn/C does not show the band of the carbonyl groups. At more positive potentials the intensity ratio is 3.6. Noticeably, the band of the carbonyl groups is clearly observed on 3Rh-PtSn/C even at 400 mV. The intensity ratio with the increasing potential is 1.4, 0.6 and 0.5 at 400, 650 and 800 mV, respectively. These results show that the partial oxidation of ethanol on 1Rh-PtSn/C produces more acetic acid than on the rest of the samples.

Table 25. Ratios of the band intensities of carbonyl groups (1725 cm^{-1}) and acetic acid (1280 cm^{-1}).

	400 mV	650 mV	800 mV
PtRh/C	-	1.0	0.9
PtSn/C	∞	0.7	0.6
PtSn-1Rh/C	∞	3.6	3.8

PtSn-3Rh/C	1.4	0.6	0.5
------------	-----	-----	-----

5.5. Discussion

According to the EC-FTIR data, CO₂ production is observed at potentials higher than 550 mV on PtRh/C being shifted to higher potential values for the Sn-containing electrodes. However, the Faradaic current recorded on those electrodes is far superior to that recorded on PtRh/C. In this sense, both 1Rh-PtSn/C and 3Rh-PtSn/C record the highest Faradaic current in the series at any potential. CO formation occurs even at potentials below 50 mV, except on PtRh/C. The amount of CO on those electrodes can be estimated from the ratio between the intensity band at 1110 cm⁻¹ of the Cl-O stretching and the intensity of the CO band. For this estimation to be correct, the equality of the amount of ClO₄⁻ polarized in the proximity of the electrodes must be taken for granted. At low potentials follows the order PtSn/C < 3Rh-PtSn/C < 1Rh-PtSn/C. This order coincides well with the current density reported in Figure 70. The higher ability for the formation of CO on the Rh-modified electrodes implies that Rh promotes the scission C-C bond of ethanol. The onset potential for the production of CO₂ follows the order PtRh/C < PtSn/C ≈ 3Rh-PtSn/C < 1Rh-PtSn/C. However, the Faradaic current density recorded on those electrodes with the applied potential doesn't follow this trend. This is because the Faradaic current associated to AA and AAL production, (exchanging 4 and 2 electrons respectively) dominates the overall process, this is, AA and AAL are the main reaction products. As shown above, AA production is maximized on 1Rh-PtSn/C.

On the one side, the oxophilicity of Sn provides the electrocatalysts with more surface -OH_{ad} groups than Sn-free or PtRh formulations. On the other hand, the higher CO₂/CO ratio shows that Rh has a role in the dissociation of the C-C bond in the ethanol electrochemical reaction. This conclusion is also supported by recently published works.³⁷⁹

Figure 76 illustrates the proposed mechanism for the ethanol electrooxidation reaction. Following the conclusions of Sheng et al.³⁸² for the reforming reaction of ethanol, ethanol might adsorb forming a five-membered-ring oxametallacycle intermediate which can enhance the dissociation of the C-C bond. The formation of this intermediate species delivers two electrons and two protons. The –OH groups generated by the Sn atoms would react with the protons, enhancing the formation of the oxametallacycle. At $E \geq 50$ mV the C-C bond is dissociated and as a consequence catalyst's surface is covered by CO_{ad}. The oxidation of adsorbed CO to CO₂ is only possible in the presence of vicinal –OH groups. In PtRh/C this would only happen at $E \geq 400$ mV, as deduced from the CO_{ad} stripping analysis. For the Sn-containing catalyst, the –OH groups are already nucleated at potentials below 200 mV. The superior performance of Rh-modified PtSn/C catalysts reported in this work for the ethanol electrooxidation results from a combination of two factors. First, promotion of C-C scission through stabilization of oxametallacycle intermediates due to the presence of Rh. Then, CO_{ad} oxidation becomes favoured by the presence of Sn since it permits generation of surface –OH groups at potentials below 200 mV. From this work it is also evidenced that the final composition of the electrode, especially in terms of the Rh content, should be optimized.

Capítulo VI: CONCLUSIONES

6. Conclusiones

Esta Tesis se centra en el estudio de distintos métodos de síntesis de catalizadores soportados de formulación Pt-Sn empleados en la reacción de electro-oxidación de etanol. A pesar de que el Sn está considerado como el mejor metal para modificar las propiedades del Pt para aumentar su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol, se han observado un número importante de inconsistencias. Principalmente, respecto a su actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol, existen referencias que afirman que la adición de Sn al Pt provoca una modificación de su actividad desde 50 veces la del Pt sólo, hasta una actividad inferior a la del Pt sólo. Las discrepancias respecto a la actividad son más numerosas en los catalizadores soportados para electrodos de capa fina que en el origen del estudio de las reacciones de electro-oxidación de metanol y etanol, en la que se usaba Pt modificado superficialmente por electro-deposición de Sn en su superficie. Mientras que las técnicas de preparación de catalizadores de Pt modificado con otros metales, como por ejemplo con Ru, permiten obtener catalizadores con unas propiedades bien conocidas, en el caso del Sn, el método de preparación ejerce una gran influencia en el resultado final.

Esta memoria recoge el trabajo realizado con el objeto de caracterizar y comparar la estructura de catalizadores Pt-Sn sintetizados por distintas rutas propuestas, algunas en la literatura, y otras rutas modificadas a partir de las propuestas en literatura. Las conclusiones son las siguientes:

1. El método de microemulsión no es apropiado para la síntesis de catalizadores Pt-Sn a partir de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ya que este compuesto tiende a hidrolizarse, haciendo precipitar Sn(OH)Cl/SnO_2 en forma masiva y causando la oclusión de las partículas de Pt.
2. El método de bisulfito, muy usado en la síntesis de catalizadores soportados de PtRu, da lugar a especies Pt-Sn de estructura amorfa, que, sin embargo, son altamente activos en la reacción de electro-oxidación de etanol. Este catalizador

es el más activo a 300 mV en un electrolito HClO_4 0,5 M y etanol 2 M, normalizando la actividad por peso de Pt en el electrodo.

3. El método de Bönnemann en THF da lugar a un catalizador en el que se detecta principalmente Pt ó ligeramente aleado con Sn y SnO_2 .
4. El método de poliol en etilénglicol/ NaOH da lugar a catalizadores con una muy elevada dispersión metálica. No obstante, la reproducción de los catalizadores Pt-Sn propuestos en literatura no ha sido posible, encontrando el principal problema la fijación del Sn en el catalizador. Mediante una modificación en el método de síntesis se obtiene un catalizador con altos contenidos en Sn. El Sn fijado forma parte de aleaciones PtSn_x y SnO_2 . Se piensa que en esta síntesis se está dando una reacción de desproporciónación de las especies Sn(II). El catalizador obtenido por el método modificado (Método B) presenta la mejor actividad en la reacción de electro-oxidación de etanol referido a peso de catalizador y a área de Pt expuesta.
5. El método de impregnación no es apropiado en la síntesis de catalizadores Pt-Sn porque en la etapa de impregnación se generan especies SnCl_x volátiles que se pierden durante los tratamientos térmicos posteriores. El Sn puede fijarse si se incluye una etapa en la que el sólido recuperado de la impregnación es re-dispersado en agua para favorecer la hidrólisis de estos cloruros volátiles. Los tratamientos térmicos posteriores en aire e hidrógeno dan lugar a catalizadores con fases aleadas PtSn_x .

Cabe indicar que la asignación del estado de oxidación de las especies de Sn mediante XPS presenta cierta controversia. Se recomienda que para la correcta asignación del estado de oxidación de las especies de Sn, se haga una medida de los niveles internos de unas muestras patrón, ya que las energías de ligadura asignadas al nivel Sn $3d_{5/2}$ en diferentes trabajos se solapan para especies de distinto estado de oxidación.

En último lugar, en esta memoria se recogen también los esfuerzos por mejorar la actividad de los catalizadores Pt-Sn mediante la incorporación de un tercer metal. La incorporación de Re mediante impregnación sucesiva de un catalizador PtSn_x/C provoca la desaparición de la aleación PtSn_x y la aparición de una fase Sn-Re. Los voltamperogramas de los catalizadores ternarios en un electrolito ácido HClO_4 0,5 M presentan la forma característica de la oxidación y reducción de especies superficiales de Re. La incorporación del Re reduce la actividad del catalizador $\text{PtSn}^{\text{HP}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ en la reacción de electro-oxidación de etanol en HClO_4 0,5 M y etanol 2 M a 25 y 70 °C.

La incorporación de Rh por impregnación sucesiva de un catalizador PtSn_x/C conduce a un catalizador mucho más activo que el catalizador $\text{PtSn}^{\text{HP}}_{\text{O}_2\text{-H}_2}$ siempre que el contenido en Rh sea del 1 % en peso, especialmente a potenciales de electrodo menos positivo que 500 mV. Los datos obtenidos de los experimentos de espectroscopia infrarroja acoplada a la celda electroquímica permiten concluir que el Rh ayuda a la disociación del enlace C-C de la molécula del etanol.

7. Referencias

7. Referencias

- [1] J. Goldemberg, Science 315 (2007) 808-810.
- [2] F. Gualdoni, El País, 8 de febrero de 2007.
- [3] J.L. Silveira, L.B. Braga, A.C.C. de Souza, J.S. Antunes, R. Zanci, Renew. Sust. Energy Rev. 13 (2009) 2525-2534.
- [4] Fuel Cell Handbook, 7^a ed. Departamento Americano de Energía (DOE) 2004.
- [5] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, J. Power Sources 105 (2002) 283-296.
- [6] Proyecto “Fuel Cell History”, Museo Smithsonian
(<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/index.htm>)
- [7] G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A.J. Motheo, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 444 (1998) 31-39.
- [8] C. Xu, P.K. Shen, J. Power Sources 142 (2005) 27-29.
- [9] M.R. Tarasevich, Z.R. Karichev, V.A. Bogdanovskaya, E.N. Lubnin, A.V. Kapustin, Electrochem. Comm. 7 (2005) 141-146.
- [10] S.S. Gupta, J. Datta, J. Power Sources, 145 (2005) 124-132.
- [11] Y. Bai, J. Wu, J. Xi, J. Wang, W. Zhu, L. Chen, X. Qiu, Electrochem. Comm. 7 (2005) 1087-1090.
- [12] C. Xu, P. K. Shen, X. Ji, R. Zeng, Y. Liu, Electrochem. Comm. 7 (2005) 1305-1308
- [13] P.K. Sheng, C. Xu, Electrochem. Commun. 8 (2006) 184-188.
- [14] A. Verma, S. Basu, J. Power Sources 145 (2007) 180-185

- [15] R.A. Rightmire, R.L. Rowland, D.L. Boos, D.L. Velas, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 242-247.
- [16] B. Beden, M.-C. Morin, F. Hahn, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 353-366.
- [17] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna, Electrochim. Acta 39 (1994) 407-415.
- [18] S.V. Kalcheva, M.V. Christov, E.I. Sokolova, S.N. Raicheva, J. Electroanal. Chem. 55 (1974) 213-222, 223-230, 231-238.
- [19] K.D. Snell, A.G. Keenan, Electrochim. Acta 26 (1981) 1339-1344.
- [20] K.D. Snell, A.G. Keenan, Electrochim. Acta 27 (1982) 1683-1696
- [21] V.E. Kazarinov, Y.B. Vassiliev, V.N. Andreev, G. Horányi, J. Electroanal. Chem. 147 (1983) 247-261.
- [22] C. Lamy, Electrochim. Acta 29 (1984) 1581-1588.
- [23] P. Gao, S.-C. Chang, Z. Zhou, M. J. Weaver, J. Electroanal. Chem. 272 (1989) 161-178.
- [24] T. Iwasita, E. Pastor, Electrochim. Acta 39 (1994) 531-537.
- [25] J. Willsau, J. Heitbaum, J. Electroanal. Chem. 194 (1985) 27-35.
- [26] T. Iwasita, W. Vielstich, J. Electroanal. Chem. 257 (1988) 319-324.
- [27] L.H. Leung, M.J. Weaver, J. Phys. Chem. 91 (1988) 4019-4022.
- [28] R. Holze, J. Electroanal. Chem. 246 (1988) 449-455.
- [29] T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo, W. Vielstich, Electrochim. Acta 34 (1989) 1073-1079.
- [30] J.F.E. Gootzen, W. Visscher, J.A.R. van Veen, Langmuir, 12 (1990) 5076-5082.

- [31] J.F.E. Gootzen, A.H. Wonders, A.P. Cox, W. Visscher, J.A.R. van Veen, J. Mol. Cat. A 127 (1997) 113-131.
- [32] M.-C. Morin, C. Lamy, J.-M. Léger, J.-L. Vasquez, A. Aldaz, J. Electroanal. Chem. 283 (1990) 287-302.
- [33] S.-C. Chang, L.-W.H. Leung, M.J. Weaver, J. Phys. Chem. 94 (1990) 6013-6021.
- [34] U. Schmiemann, U. Müller, H. Baltruschat, Electrochim. Acta 40 (1995) 99-107.
- [35] J. Shin, W. J. Tornquist, C. Korzeniewski, C.S. Hoaglund, Surf. Sci. 364 (1996) 122-130.
- [36] X.H. Xia, H.-D. Liess, T. Iwasita, J. Electroanal. Chem. 437 (1997) 233-240.
- [37] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z.L. Wang, Science 316 (2007) 732-735.
- [38] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 19413-19424.
- [39] J.M. Perez, B. Beden, F. Hahn, A. Aldaz, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 262 (1989) 251-261.
- [40] A.S. Arico, P. Creti, P.L. Antonucci, V. Antonucci, Electrochem. Solid State Lett. 1 (1998) 66.
- [41] S. Sun, M.C. Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Power Sources 190 (2009) 2-13.
- [42] J.A. Shropshire, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 465-460.
- [43] S. Gilman, J. Phys. Chem. 68 (1964) 70-80.
- [44] O.A. Petry, B.I. Podlovchenko, A.N. Frumkin, H. Lal, J. Electroanal. Chem. 10 (1965) 253-269.
- [45] M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 60 (1975) 275-283.

- [46] H. Angerstein-Kozłowska, D. MacDougall and B.E. Conway, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 756.
- [47] L.D. Burke, K.J. O'Dwyer, Electrochim. Acta 34 (1989) 1659-1664.
- [48] M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, Electrochim. Acta 21 (1976) 869-878.
- [49] J. Sobkowski, K. Franaszczuk, A. Piasecki, J. Electroanal. Chem. 196 (1985) 145-156.
- [50] K.J. Cathro, J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Tech. 5 (1967) 441-445.
- [51] Patente de Reino Unido: BP989,474.
- [52] K.J. Cathro, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1608-1611.
- [53] R.A. Hess, C.C. Liang, P.W. Va, - Air Products and Chemicals Inc. and Northern Natural Gas Company, US Pat. 3,340,097 (5 sep. 1967).
- [54] BP1,106,708.
- [55] D.F.A. Koch, D.A.J. Rand, R. Woods, J. Electroanal. Chem. 70 (1976) 73-86.
- [56] M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, Electrochim. Acta 21 (1976) 869-878.
- [57] N.R. de Tacconi, R.O. Lezna, B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 379 (1994) 329-337.
- [58] N.R. de Tacconi, R.O. Lezna, B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 379 (1994) 329-337.
- [59] J. Wang, S. Wasmus, R.F. Savinell, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 4218.
- [60] V.M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, S. González, J. Phys. Chem. 100 (1996) 17901-17908.
- [61] J.P.I. Souza, F.J. B. Rabelo, I.R. de Moraes, F. C. Nart, J. Electroanal. Chem. 420 (1997) 17-20.

- [62] N. Fujiwara, K.A. Friedrich, U. Stimming, J. Electroanal. Chem. 472 (1999) 120-125.
- [63] R. Ianniello, V. M. Schmidt, J.L. Rodríguez, E. Pastor, J. Electroanal. Chem, 471 (1999) 167-179.
- [64] A.O. Neto, M.J. Giz, J. Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A272-A279.
- [65] G.A. Camara, R.B. de Lima, T. Iwasita, Electrochem. Comm. 6 (2004) 812-815.
- [66] E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, J. Power Sources 129 (2004) 121-126.
- [67] C. T. Hable, M.S. Wrighton, Langmuir, 9 (1993) 3284-3290.
- [68] Z.B. Wang, G.-P. Yin, Y.-G. Lin, J. Power Sources 170 (2007) 242-250.
- [69] V. P. Santos, G. Tremiliosi-Filho, J. Electroanal. Chem. 554-555 (2003) 395-405.
- [70] J.P.I. de Souza, S.L. Queiroz, K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9825-9830.
- [71] J. Ribeiro, D.M. dos Anjos, J.-M. Léger, F. Hahn, P. Olivi, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, K.B. Kokoh, J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 653-662.
- [72] E.V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto, Electrochem. Commun. 7 (2009) 365-369.
- [73] M.R. Tarasevich, Z.R. Karichev, V.A. Bogdanovskaya, E.N. Lubnin, A.V. Kapustin, Electrochem. Commun. 7 (2005) 141-146.
- [74] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Leger, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 799-809.
- [75] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, J. Power Sources 105 (2002) 283-296.
- [76] E. Antolini, J. Power Sources 170 (2007) 1-12.
- [77] J. O. Bockris, H. Wroblowa, J. Electroanal. Chem. 7 (1964) 428-451.
- [78] N.A. Hampson, M.J. Willars, B.D. McNicol, J. Power Sources 4 (1979) 191-201.

- [79] A.J. Appleby, J. Electroanal. Chem. 118 (1981) 31-50.
- [80] B.D. McNicol, J. Electroanal. Chem. 118 (1981) 71-87.
- [81] S. Srinivasan, J. Electroanal. Chem. 118 (1981) 51-69.
- [82] D. Pletcher, J. Appl. Electrochem. 14 (1984) 403-415.
- [83] C. Lamy, Electrochim. Acta 29 (1984) 1581-1588.
- [84] R. Parsons, T. VanderNoot, J. Electroanal. Chem. 257 (1988) 9-45.
- [85] J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharan, S.A. Weeks, Electrochim. Acta 35 (1990) 199-207.
- [86] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 799-809.
- [87] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, J. Power Sources 105 (2002) 283-296.
- [88] S. Song, P. Tsiakaras, Appl. Catal. B 63 (2006) 187-193; E. Antolini, J. Power Sources 170 (2007) 1-12.
- [89] A.J. Bard, J. Electroanal. Chem. 3 (1962) 117-125.
- [90] B.J. Bowles, T.E. Cranshaw, Physics Lett. 17 (1965) 258-259.
- [91] M.R. Andrew, J.S. Drury, B.D. McNicol, C. Pinnington, R.T. Short, J. Appl. Electrochem. 6 (1976) 99-106.
- [92] M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, Electrochim. Acta 21 (1976) 861-868.
- [93] M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, J. Catal. 46 (1977) 289-296.
- [94] Y.B. Vassiliev, V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova, A.A. Mikhailova, J. Electroanal. Chem. 97 (1979) 63-76.
- [95] S. Motoo, M. Shibata, M. Watanabe, J. Electroanal. Chem. 110 (1980) 103-109.
- [96] V.A. Vicente, S. Bruckenstein, Anal. Chem. 44 (1972) 296-299.

- [97] S. Szabó, J. Electroanal. Chem. 172 (1984) 359-366.
- [98] J. Sobkowski, K. Franaszczuk, A. Piasecki, J. Electroanal. Chem. 196 (1985) 145-156.
- [99] B. Bittins-Cattaneo, T. Iwasita, J. Electroanal. Chem. 238 (1987) 151-161.
- [100] R. Holze, B. Bittins-Cattaneo, Electrochim. Acta 33 (1988) 353-358.
- [101] B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy, J.-M. Léger, J. Electroanal. Chem. 127 (1981) 75-85.
- [102] D. Mandler, A.J. Bard, J. Electroanal. Chem. 307 (1991) 217-228.
- [103] C.T. Hable, M.S. Wrighton, Langmuir 7 (1991) 1305-1309.
- [104] C.T. Hable, M.S. Wrighton, Langmuir 9 (1993) 3284-3290.
- [105] W.T. Napporn, H. Laborde, J.-M. Léger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 404 (1996) 153-159.
- [106] W.T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 408 (1996) 141-147.
- [107] E. Lamy-Pitara, L. El Ouazzani-Benhima, J. Barbier, M. Cahoreau, J. Caisso, J. Electroanal. Chem. 372 (1994) 233-242.
- [108] T. Laitinen, K. Salmi, g. Sundholm, P. Vinikka, A. Yli-Pentti, Electrochim. Acta 37 (1992) 1797-1803.
- [109] B.N. Stirrup, N.A. Hampson, Surf. Technol. 5 (1977) 429-462.
- [110] S.S. Gupta, S. Singh, J. Datta, Mat. Chem. Phys. 116 (2009) 223-228.
- [111] M.A.A. Rahim, M.W. Khalil, H.B. Hassan, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 1151-1155.
- [112] H. Takenaka, E. Torikai, Patente Japonesa 55,38934 (1980) Asiganada a Kokai Tokyo Koho.

- [113] A. Katayama-Aramata, J. Nakajima, K. Fujikawa, H. Kita, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 777-780.
- [114] A. Aramata, T. Kodera, M. Masuda, *J. Appl. Electrochem.* 1988,18, 577-582.
- [115] A. Aramata, M.J. Masuda, *Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1949-1957.
- [116] G. Méli, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 197-202.
- [117] F. Delime, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1249-1254.
- [118] A.N. Haner, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3740-3746.
- [119] N. Haner, P.N. Ross, *Surf. Sci.* 249 (1991) 15-20.
- [120] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8945-8949.
- [121] A.H. Haner, P.N. Ross, *Catal. Lett.* 8 (1991) 1-8.
- [122] V. Stamenković, M. Arenz, B.B. Blizanac, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Marković, *Surf. Sci.* 576 (2005) 145-157.
- [123] H.A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Jr. Ross, *Catal. Lett.* 36 (1996) 1-8.
- [124] K. Wang, H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N.Jr Ross, *Electrochim. Acta* 16 (1996) 2587-2593.
- [125] B. Beden, N. Collas, C. Lamy, J.-M. Léger, V. Solis, *Surf. Sci.* 162 (1985) 789-795.
- [126] S. Tillmann, G. Samjeské, K.A. Friedrich, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* 49 (2003) 73-83.
- [127] V. P. Liu, A. Logadottir, J.K, Nørskov, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3731-3742.
- [128] A.B. Anderson, E. Grantscharova, P. Shiller, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1880-1884.

- [129] A.B. Anderson, S. Seong, E. Grantscharova, J. Phys. Chem. 100 (1996) 17535-17538.
- [130] E. Grantscharova-Anderson, A.B. Anderson, Electrochim. Acta 44 (1999) 4543-4550.
- [131] T.E. Shubina, M.T.M. Koper, Electrochim. Acta 47 (2002) 3621-3628.
- [132] Y. Morimoto, E.B. Yeager, J. Electroanal. Chem. 441 (1998) 77-81.
- [133] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 1-7.
- [134] H.G. Petrow, R.J. Allen, Patente US4,044,193 (Diciembre, 1974) Prototech Company.
- [135] Watanabe, M., Uhcida, M., Motoo, s., J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 395-406.
- [136] J.P. Heffer (Johnson Matthey) US 4,324,700 (1982).
- [137] L. Keck, J. Buchanan, G. A. Hards, (Johnson Matthey) US Patent 5,068,161 (1991).
- [138] J.S. Buchanan, R.J. Potter, T.R. Ralph (Johnson Matthey) US 5,759,944 (1998).
- [139] A.G. Gunner, T.I. Hyde, R.J. Potter, D. Thompsett (Johnson Matthey) US 5,939,220 (1999).
- [140] A.S. Aricò, V. Antonucci, N. Giordano, A.K. Shukla, M.K. Ravikumar, A. Roy, S.R. Barman, D.D. Sarma, J. Power Sources 50 (1994) 295-309.
- [141] E.R. González, E. A. Ticianelli, A.I.N. Pinheiro, J. Perez, Patente Brasileña INPI-SP no. 00321 (1997) P.I. 9.702.816-9.
- [142] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, Electrochim. Acta 50 (2005) 5496-5503.
- [143] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 591-599.
- [144] E. Antolini, F. Colmati, E.R. Gonzalez, J. Power Sources 193 (2009) 555-561.

- [145] E.M. Crabb, R. Marshall, D. Thompsett, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4440-4447.
- [146] A. Manzo-Robledo, A.-C. Boucher, E. Pastor, N. Alonso-Vante, Fuel Cells 2 (2002) 109-118.
- [147] A.-C. Boucher, N. Alonso-Vante, F. dassenoy, W. Vogel, Langmuir 19 (2003) 10885-10891.
- [148] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 563 (2004) 81-89.
- [149] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 439-446.
- [150] C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.-M. Léger, Electrochim. Acta 49 (2004) 3901-3908.
- [151] J.-M. Léger, Electrochim. Acta 50 (2005) 3123-3129.
- [152] D. Lee, S. Hwang, I. Lee, J. Power Sources 145 (2005) 147-153.
- [153] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. Léger, J. Power Sources 158 (2006) 18-24.
- [154] Y.-G. Guo, J.-S. Hu, H.-M. Zhang, H.-P. Liang, L.-J. Wang, C.-L. Bai, Adv. Mater. 17 (2005) 746-750.
- [155] Z. Zhou, S. Wang, W. Zhou, G. Wang, L. Jiang, W. Li, S. Song, J. Liu, G. Sun, Q. Xin, Chem. Común. 3 (2003) 294-395.
- [156] Z. Liu, D. Reed, G. Kwon, M. Shamasuzzoha, D.E. Nikles, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14223-14229.
- [157] J. Ribeiro, D.M. dos Anjos, K.B. Kokoh, C. Coutanceau, J.-M. Léger, P. Olivi, A.R. de Andrade, G. Tremilioshi-Filho, Electrochim. Acta 52 (2007) 6997-7006.

- [158] J. H. Kim, S. M. Choi, S. H. Nam, M.H. Seo, S.H. Choi, W.B.Kim, Appl. Catal. B 82 (2008) 89-102.
- [159] D.-H. Lim, D.-H. Choi, W.-D. Lee, H.-I. Lee, Appl. Catal. B 89 (2009) 484-493.
- [160] D.R.M. Godoi, J. Perez, H.M. Villullas, J. Power Sources 195 (2010) 3394-3401.
- [161] A. Katayama, Chem. Lett. (1978) 1263-1264; A. Katayama, J. Phys. Chem. 84 (1980) 376-381.
- [162] A. Aramata, I. Toyoshima, M. Enyo, Electrochim. Acta 37 (1994) 1317-1320.
- [163] A.L. Santos, D. Profeti, P. Olivi, Electrochim. Acta 50 (2005) 2615-2621.
- [164] T. Okanishi, T. Matsui, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, Appl. Catal. A 298 (2006) 181-187.
- [165] N. Kamiuchi, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 16470-16476.
- [166] Y. Wang, J. Y. Lee, T.C. Deivaraj, J. Mater. Chem. 14 (2004) 362-365.
- [167] C. Henschel, BASF Fuel Cell, Marketing y Ventas, Comunicación personal, Marzo 2010.
- [168] S. Mukerjee, J. McBreen, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 600-606.
- [169] A.K. Shukla, A.S. Arico, K.M. El-Khatib, H. Kim, P.L. Antonucci, V. Antonucci, Appl. Surf. Sci. 137 (1999) 20-29.
- [170] M. Arenz, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, K.J. Mayrhofer, N.M. Markovic, P.N. Ross, J. Catal. 232 (2005) 402-210; 199-209.
- [171] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Power Sources 154 (2006) 351-359.
- [172] H. Wang, Y. Zhao, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Power Sources 155 (2006) 33-46.
- [173] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Power Sources 154 (2006) 351-359.
- [174] F.Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, J. Power Sources 157 (2006) 98-103.

- [175] L. Hunt, Gold Bull. 9 (1976) 134-139.
- [176] L. Wöhler, A. Spengel, Colloid Polym. Sci. 7 (1910) 243-249.
- [177] S.O. Thompson, F.E. Beamish, M. Scott, Ind. Eng. Chem. 9 (1937) 420-422.
- [178] G.H. Ayres, A.S. Meyer, Jr. Anal. Chem. 23 (1951) 299-304.
- [179] A.S. Meyer Jr., G.H. Ayres, J. Am. Chem. Soc. (1955) 2671-2675.
- [180] R.D. Cramer, E.L. Jenner, R.V. Lindsey Jr., J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 1691-1692.
- [181] J.F. Young, R.D. Gillard, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 12 (1964) 5176-5189.
- [182] M. Adams, P.J. Chandler, Chem. Ind. 6 (1965) 269-270.
- [183] J. Bailar Jr., H. Itatani, Inorg. Chem. 4 (1965) 1618-1620.
- [184] R.D. Cramer, R.V. Lindsey Jr., C.T. Prewitt, U.G. Stolberg, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 658-658.
- [185] R.V. Lindsey Jr., G.W. Parshall, U.G. Stolberg, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 658-659.
- [186] N.W. Alcock, J.H. Nelson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 19 (1982) 2415-2418.
- [187] J.H. Nelson, N.W. Alcock, Inorg. Chem. 21 (1982) 1196-1200.
- [188] R.V. Lindsey Jr., G.W. Parshall, U.G. Stolberg, Inorg. Chem. 5 (1966) 109-110.
- [189] J.F. Young, R.D. Gillard, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 12 (1964) 5176-5189.
- [190] P.G. Antonov, Y.N. Kukushkin, V.G. Shtrele, Y.P. Kostikov, F.K. Egorov, Russ. J. Inorg. Chem. 27 (1982) 1770-1774.
- [191] P.S. Pregosin, S.N. Sze, Helvet. Chim. Acta 61 (1978) 1848-1856.
- [192] L.J. Guggenberger, Chem. Commun. 4 (1968) 512-513.
- [193] A. Terzis, T.C. Strekas, T.G. Spiro, Inorg. Chem. 10 (1971) 2617-2620.

- [194] D.F. Shriver, M.P. Johnson, *Inorg. Chem.* 6 (1965) 1265-1268.
- [195] M.J. Church, M.J. Mays, *J. Chem. Soc. A* 15 (1968) 3074-3078.
- [196] D.L. Swihart, W.R. Mason, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1749-1757.
- [197] D.E. Fenton, J.J. Zuckerman, 8 (1969) 1771-1773.
- [198] G.W. Parshall, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 433-434.
- [199] M.S. Holt, W.L. Wilson, J.H. Nelson, *Chem. Rev.* 89 (1989) 11-49.
- [200] R. Tarozaitė, A. Jagminienė, V. Jasulaitienė, M. Kurtinaitienė, *Chemija*, 18 (2007) 1-8.
- [201] M. Balcerzak, *Analisis* 22 (1994) 353-359.
- [202] L.K. Shpigun, N.V. Starushko, *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 186-190.
- [203] C.J. Levy, R.J. Puddephatt, *Organometallics*, 16 (1997) 4115-4120.
- [204] N.B. Shitova, Y.D. Perfil'ev, L.Y. Al't, G.G. Savel'eva, *Russ. J. Inorg. Chem.* 46 (2001) 376-381.
- [205] R.D. Cramer, E.L. Jenner, R.V. Lindsey Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1691-1692.
- [206] A.G. Davies, G. Wilkinson, J.F. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1692-1692.
- [207] I.R. Herbert, P.S. Pregosin, H. Ruegger, *Inorg. Chim. Acta* 112 (1986) 29-34.
- [208] M. Gómez, G. Muller, D. Sainz, J. Sales, *Organometallics* 10 (1991) 4036-4045.
- [209] G.T. Baronetti, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.A. Fritzler, A.A. Castro, *Appl. Catal.* 19 (1985) 77-85.
- [210] T. Itoh, I. Akitasuki, *Patente E.E.U.U.* 3.883.419 (1975).
- [211] T.V. Kireeva, V.P. Doronin, L.Y. Alt, V.K. Duplyakin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 38 (1989) 7-11.

- [212] J. Llorca, P.R. de la Piscina, J. Sales, N. Homs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 17 (1994) 2555-2556.
- [213] J. Llorca, P.R. de la Piscina, J.-L.G. Fierro, J. Sales, N. Homs, *J. Mol. Catal. A.* 118 (1997) 101-111.
- [214] K.-I. Machida, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Enyo, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1958-1965.
- [215] D.L. Boxall, E.A. Kenik, C.M. Lukerhart, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1715-1720.
- [216] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1871-1875.
- [217] S.R. de Miguel, M.C. Román-Martínez, E.L. Jablonski, J.L.G. Fierro, D. Carzorla-Amorós, O.A. Scelza, *J. Catal.* 184 (1999) 514-525.
- [218] J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, J.A. Anderson, F. Rodríguez-Reinoso, *Catal. Today* 123 (2007) 235-244.
- [219] P.A. Sermon, V.A. Self, E.P.S. Barrett, *J. Mol. Catal.* 65 (1991) 377-384.
- [220] D. Rodríguez, J. Sánchez, G. Arteaga, *J. Mol. Catal. A* 228 (2005) 309-317.
- [221] M. Kubota, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 574-576.
- [222] Y. Weishen, L. Liwu, F. Yining, Z. Jingling, *Catal. Lett.* 12 (1992) 267-276.
- [223] G.T. Baronetti, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, A.A. Castro, *Appl. Catal.* 24 (1986) 109-116.
- [224] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedüs, S. Göbölös, F. Lónyi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 68 (1999) 133-143.
- [225] F.Z. Bentahar, J.P. Candy, J.M. Basset, F. le Peltier, B. Didillon, *Catal. Today* 66 (2001) 303-308.
- [226] S. García-Rodríguez, F. Somodi, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, J.L.G. Fierro, S. Rojas, *Appl. Catal. B* 91 (2009) 83-91.

- [227] R. Díaz, J. Arbiol, F. Sanz, A. Cornet, J.R. Morante, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3277-3283.
- [228] M. Al-Khatib, S. E. Iyuke, A.B. Mohamad, W.R.W. Daud, A.A.H. Kadhum, A. M. Shariff, M.A. Yarmo, *Carbon* 40 (2003) 1929-1936.
- [229] D. Profeti, K. Servat, F. Hahn, K.B. Kokoh, P. Olivi, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 837-843.
- [230] D.R.M. Godoi, J. Perez, H.M. Villullas, *J. Power Sources* 195 (2010) 3394-3401.
- [231] D.-H. Lim, D.-H. Choi, W.-D. Lee, H.-I. Lee, *Appl. Catal. B* 89 (2009) 484-493.
- [232] C. Comninellis, G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 136-142.
- [233] J.C. Forti, P. Olivi, A.R. de Andrade, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 913-920.
- [234] C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J.-M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6865-6880.
- [235] M. Götz, H. Wendt, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3637-3644.
- [236] Coppens, P. Pender-Hahn, J., *Chem. Rev.* 101 (2001) 1567-1568.
- [237] Murcia-Mascarós, S., en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Cap. 10, Difracción de Rayos X, CSIC, Madrid, 2002.
- [238] Jenkins, R., Snyder, R.L., *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons, Inc., New Cork, 1996.
- [239] Fernández-Ruiz, R., Capmany, J., *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 867-869.
- [240] Williams, D.B., Carter, C.B., in *Transmisión Electrón Microscopy* (1996) Plenum Press, Nueva York.
- [241] Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (1978) Perkin Elmer Corp. Minesota.
- [242] K. Siegbahn, *Physical Review*, 105 (1957) 1676-1677.

- [243] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulter, G.E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation (1978).
- [244] Wagner, C.D., Davis, L.E., Zeller, M.V., Taylor, J.A., Raymond, r.H., Gale, L.H., Surf. Interface Anal. 3 (1981) 211-225.
- [245] J.H. Scofield, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129-137.
- [246] C.J. Keattch, D. Dollimore, An Introduction to Thermogravimetry (1975) Heyden & Son Ltd., Londres.
- [247] W.W.M. Wendlandt, en Thermal Análisis (1986) John Wiley & Sons, Nueva York.
- [248] A. Hickling, Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 27-33.
- [249] J. McBreen, S. Mukerjee, J. electrochem. Soc. 142 (1995) 3399-3404.
- [250] J.J. Van Benschoten, J.Y. Lewis, W.R. Heineman, D.A. Roston, P.T. Kissinger, J. Chem. Educ. 60 (1983) 772-776.
- [251] J.-M. Léger, B. Bedén, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 170 (1984) 305-317.
- [252] B. Beden, C. Lamy, N.R. de Tacconi, A.J. Arvia, Electrochim. Acta 35 (1990) 691-704.
- [253] B. Beden, N. Collas, C. Lamy, J.-M. Léger, V. Solis, Surf. Sci. 162 (1985) 789-795.
- [254] Beden, B., Kardigan, F., Lamy, C., Leger, J.-M, J. Electroanal. Chem. 127 (1981) 75-85.
- [255] Gasteiger, H.A., Markovi, N., Ross Jr., P.N., Cairos, e.,J. J. Phys. Chem. 97 (1993) 12020-12029.
- [256] Markovic, N.M., Grgur, B.N., Lucas, C.A., Ross, P.N., J. Phys. Chem. B 103 (1999) 487-495.

- [257] Nakamoto, K., in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons Inc.1997.
- [258] S. Eriksson, U. Nylen, S. Rojas, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* 265 (2004) 207-219.
- [259] W.H. Qi, M.P. Wang, Y.C. Su, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) 877-878.
- [260] H. Estrade-Szwarckopf, *Carbon* 42 (2004) 1713-1721.
- [261] K.S. Kim, N. Winograd, R.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6296-6297.
- [262] P.A. Grutsch, M.V. Zeller, T.P. Fehlner, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1431-1433.
- [263] D.R.M. Godoi, J. Perez, H.M. Villullas, *J. Power Sources* 195 (2010) 3394-3401.
- [264] H.G. Petrow, R.J. Allen, Patente US 4,044,193 (Diciembre, 1974) Prototech Company.
- [265] Watanabe, M., Uhcida, M., Motoo, s., *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395-406.
- [266] Bönnemann, H., Brijoux, W., Lau, A.C., Brinkmann, R., Dinjus, E., Joussen, T., Korall, B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1312-1314.
- [267] Bönnemann, H., Britz, P., Vogel, W., *Langmuir* 14 (1998) 6654-6657.
- [268] H. Hirai, Y. Nakao, N.Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A12 (1978) 1117-1141.
- [269] H. Hirai, Y. Nakao, N.Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A13 (1979) 727-750.
- [270] D.G. Duff, T. Mallat, M. Schneider, A. Baiker, *Appl. Catal. A* 133 (1995) 133-148.
- [271] X. Wang, I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2981-2987.
- [272] M. Figlarz, F. Fievet, J.-P. Lagier, Patente US 4,539,041 (1985) Universidad de París.
- [273] D. Larcher, R. Patrice, *J. Solid State Chemistry* 154 (2000) 405-411.

- [274] Y. Sun, Y. Xia, Science 298 (2002) 2176-2179; Y. Sun, Y. Xia, Adv. Materials 14 (2002) 833-837.
- [275] Z. Ying, J. Shengming, Q. Guanzhou, Y. Min, Materials Sci. Eng. B 122 (2005) 222-225.
- [276] Jiang, L., Colmenares, L., Jusys, Z., Sun, G.Q., Behm, R.J., Electrochim. Acta 53 (2007) 377-389.
- [277] S.L. Knupp, W.L. Odysseas Paschos, T.M. Murray, J. Snyder, P. Haldar, Carbon 46 (2008) 1276-1284.
- [278] C. Feldmann, H.-O. Jungk, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 359-362.
- [279] N. Toshima, Y. Wang, Langmuir 10 (1994) 4574-4580.
- [280] F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. Herrera Urbina, P-Y. Silvert, K. Takaia-Elhsissen, NanoStructured Materials, 11 (1999) 1277-1284.
- [281] A. Miyazaki, I. Balint, K. Aika, Y. Nakano, J. Catal. 204 (2001) 364-371.
- [282] Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, Chem. Mater. 12 (2000) 1622-1627.
- [283] W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhou, H. Han, Z. Wei, G. Sun, Q. Xin, Carbon 1 (2002) 787-803.
- [284] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, A. Catal. B 46 (2003) 273-285.
- [285] Z. Zhou, S. Wang, W. Zhou, G. Wang, L. Jiang, W. Li, S. Song, J. Liu, G. Sun, Q. Xin, Chem. Commun. 3 (2003) 394-395.
- [286] L. Jiang, Z. Zhou, W. Li, W. Zhou, S. Song, H. Li, G. Sun, Q. Xin, Energy & Fuels 18 (2004) 866-871.
- [287] Z. Zhou, W. Zhou, S. Wang, G. Wang, L. Jiang, H. Li, G. Sun, Q. Xin, Catal. Today 93-95 (2004) 523-528.
- [288] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou, Q. Xin, Catal. Today 93-95 (2004) 665-670.

- [289] W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulitanitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, 131 (2004) 217-223.
- [290] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, S. Sun, Q. Wang, S. Yan, H. Li, J. Tian, J. Guo, B. Zhou, Q. Xin, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8774-8778.
- [291] L. Jiang, g. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou, Q. Xin, Electrochim. Acta 50 (2005) 5384-5389.
- [292] W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, P. Tsiakaras, J. Pow. Sources, 140 (2005) 50-58.
- [293] L. Colmenares, H. Wang, Z. Jusys, L. Jiang, S. Yan, G.Q. Sun, R.J. Behm, Electrochim. Acta 52 (2006) 221-233.
- [294] J. Luhua, Z. Haixia, S. Gongquan, X. Qin, Chinese J. Catal. 27 (2006) 15-19.
- [295] L. Jiang, L. Colmenares, Z. Jusys, G.Q. Sun, R.J. Behm, Electrochim. Acta 53 (2007) 377-389.
- [296] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 8028-8037.
- [297] E.V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, Barzilian Patent INPI-RJ, PI0304121-2, 2003.
- [298] E.V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos and M. Linardi, J. Power Sources 137 (2004) 17-23.
- [299] A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, R.W.R.V. Da Silva, M. Linardi, E.V. Spinacé, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 193-198.
- [300] E.V. Spinacé, M. Linardi, A. Oliveira Neto, Electrochem. Comm. 7 (2005) 365-369.
- [301] A. Oliveira Neto, R.R. Dias, M.M. Tusi, M. Linardi, E.V. Espinacé, J. Power Sources, 166 (2007) 87-91.

- [302] Z. Liu, B. Guo, L. Hong, T.H. Lim, *Electrochem. Comm.* 8 (2006) 83-90.
- [303] J. Mann, N. Yao, A.B. Bocarsly, *Langmuir* 22 (2006) 10432-10436.
- [304] F. Bonet, C. Guéry, D. Guyomard, R. Herrera Urbina, K. Tekaia-Elhsissen, J.-M. Tarascon, *Solid. State Ionics* 126 (1999) 337-348.
- [305] Korea Thermophysical Properties Data Bank, Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data, Chemical Engineering Research Information Center, disponible online en <http://www.theric.org/research/kdb/hcvle/hcvle.php?cno1=1914&cno2=909>.
- [306] G.H. Kelsall, F.P. Gudyanga, *J. Electroanal. Chem.* 280 (1990) 267-282.
- [307] C.I. House, G.H. Kelsall, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1459-1464.
- [308] F.A. Cotton, G. W. Wilkinson, en *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed. John Wiley & Sons (1976).
- [309] Y. V. Kokunov, I. E. Harkov, M. M. Resoba, *Russ. J. Coord. Chem.* 22 (1996) 853-854.
- [310] F. Burriel Martí, en *Química Analítica*, ed. Paraninfo S.A. (1994).
- [311] W.M. Latimer, en *The oxidation status of the elements and their potentials in aqueous solutions*, Prentice-Hall Inc. (1953).
- [312] C.I. House, G.H. Kelsall, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1429-1464.
- [313] L.K. Kurihara, G.M. Chow, P.E. Schoen, *NanoStructured Materials* 5 (1995) 607-613.
- [314] CB. Čerič, P. Bukovec, *Thermochim. Acta.* 195 (1992) 73-84.
- [315] M.S. Moreno, R.C. Mercader, A.G. Bibiloni, *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992) 351-355.
- [316] H. Ueda, N. Sakabe, J. Tanaka, A. Furusaki, *Nature*, 215 (1967) 955-956.

- [317] S. Arribas, R. Rincón, R. Moro, M. L. Álvarez, *Analítica Chim. Acta* 33 (1965) 205-209.
- [318] S. Szabó, *J. Electroanal. Chem.* 172 (1984) 359-366.
- [319] J.L. Stickney, B. C. Scharf, D. A. Stern, A. Wieckowski, A. t. Hubbard, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 648-650.
- [320] G. Stalnionis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pautienienė, A. Sudavičius, Z. Jusys, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 892-899.
- [321] G. Viau, F. Fièvet, F. Fièvet, *Patente US5,925,2666* (1999).
- [322] G. Viau, F. Fièvet-Vincent, F. Fièvet, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1047-1053.
- [323] J. Haber, *Pure & Appl. Chem.* 83 (1991) 1227-1246.
- [324] J. Haber, J.H. Block, B. Delmon, *Pure & Appl. Chem.* 67 (1995) 1257-1306.
- [325] A.M. Fuente, G. Pulgar, F. González, C. Pesquera, C. Blanco, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 35-46.
- [326] M. Roman Martinez, *Carbon* 33 (1995) 3-13.
- [327] X. Hao, L. Quach, J. Korah, W.A. Spieker, J.R. Regalbuto, *J. Molec. Catal. A* 210 (2004) 97-107.
- [328] A. Wieckowski, E.R. Savinova, C. G. Vayenas, en “*Catálisis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*”, Marcel Dekker, Inc. 2003.
- [329] H.E. van Dam, H. van Bekkum, *J. Catal.* 131 (1991) 335-349.
- [330] G.C. Torres, E.L. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Peña Jiménez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 161 (1997) 213-226.
- [331] A.E. Schweizer, G.T. Kerr, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2326-2327.
- [332] A.E. Schweizer, G.T. Kerr, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2326-2327.

- [333] K. Kinoshita, K. Routsis, J.A.S. Bett, *Thermochim. Acta* 10 (1974) 109-117.
- [334] P.J. Gardner, S.R. Preston, *Thermochim. Acta* 185 (1991) 219-226.
- [335] S. Ciach, D.J. Knowles, A.J.C. Nicholson, D.L. Swingler, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1443-1446.
- [336] B. Ceric, P. Bukovec, *Thermochim. Acta* 195 (1992) 73-84.
- [337] A.B. Mohamad, S.E. Iyuke, W.R.W. Daud, A.A.H. Kadhum, Z. Fisal, M.F. al Khatib, A.M. Shariff, *J. Mol. Structure* 1 (2000) 550-551.
- [338] Ch. Comninellis, G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 136-142.
- [339] J.M. Zuo and J.C. Mabon, *Web-based Electron Microscopy Application Software: Web-EMAPS, Microsc Microanal* 10(Suppl 2), 2004; URL: <http://emaps.mrl.uiuc.edu/>.
- [340] P. Durussel, R. Massara, P. Feschotte, *J. Alloys Comp.* 215 (1994) 175-179.
- [341] K. Siegbahn, *J. Electron. Spect. Rel. Phen.* 5 (1974) 3-97.
- [342] W.E. Swartz Jr., P.H. Watts Jr., E.R. Lippincott, J.C. Watts, J.E. Huheey, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2632-2634.
- [343] W.E. Swartz Jr., P.H. Watts Jr., J.C. Watts, J.W. Brasch, E.R. Lippincott, *Anal. Chem.* 44 (1972) 2001-2004.
- [344] G.W. Parshall, *Inorg.Chem.* 11(1972) 433-434.
- [345] Grutsch, P.A., Zeller, M.V., Fehlner, T.P., *Inorg.Chem.*, 12 (6), 1973, 1431-1433.
- [346] W.E. Morgan, J.R. van Wazer, *J.Phys.Chem.*, 77 (1973) 964-969.
- [347] S.C. Avanzino, W.L. Jolly, *J. Electr. Spectros.Relt. Phen.* 8 (196) 15-22.
- [348] H. Willemen, D.F. van de Vondel, G.P. van der Kelen, *Inor.Chim.Acta.*, 34, 1979, 175-180.
- [349] R. Bouwman, P. Biloen, *Anal.Chem.*, 46, 1974, 136-138.

- [350] C.R. Kanekar, K.R.P.M. Rao, V.U.S. Rao, *Phys. Lett.* 19 (1965) 95-96.
- [351] M.M. Schubert, M.J. Kahlich, G. Feldmeyer, M. Hüttner, S. Hackenberg, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1123-1131.
- [352] M.M. Schubert, M.J. Kahlich, G. Feldmeyer, M. Hüttner, S. Hackenberg, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1123-1131.
- [353] K. Kinoshita, P. Stoneheart, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 101-107.
- [354] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Cattech* 4 (2000) 110-126.
- [355] F. Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Lamy, *Topics in Catalysis* 40 (2006) 111-121.
- [356] D.R.M. Godoi, J. Perez, H.M. Villullas, *J. Power Sources* 195 (2010) 3394-3401.
- [357] F.L.S. Purgato, P. Olivi, J.-M. Léger, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, C. Lamy, K.B. Kokoh, *J. Electroanal. Chem.* 628 (2009) 81-89.
- [358] Z. Liu, D. Reed, G. Kwon, M. Shamsuzzoha, D.E. Nikles, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14223-14229.
- [359] Z. Liu, B. Guo, L. Hong, T.H. Lim, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 83-90.
- [360] M. Arenz, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, K.J. Mayrhofer, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Catal.* 232 (2005) 402-410.
- [361] S.V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 365-369.
- [362] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou, Q. Xin, *Catal. Today* 93-95 (2005) 665-670.
- [363] C.I. House, G.H. Kelsall, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1459-1464.
- [364] G. Stalnionis, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pautienienė, A. Sudavičius, Z. Jusys, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 892-899.
- [365] S. Szabó, *J. Electroanal. Chem.* 172 (1984) 359-366.

- [366] C.L. Pieck, C.R. Vera, J.M. Parera, G.N. Giménez, L.R. Serra, L.S. Carvalho, M.C. Rangel, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 637-642.
- [367] J.B. Peri, *J. Catal.* 52 (1978) 144-156.
- [368] S.A. D'Ippolito, C.R. Vera, F. Epron, P. Samoila, C. Especel, P. Marécot, L.B. Gutierrez, C.L. Pieck, *Appl. Catal. A* 370 (2009) 34-41.
- [369] B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3631-3635.
- [370] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, *Appl. Electrochem.* 354 (2004) 439-446.
- [371] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Power Sources* 158 (2006) 18.
- [372] Q. Wang, G.Q. Sun, L.H. Jiang, Q. Xin, S. G. Sun, Y. X. Jiang, S.P. Chen, Z. Jusys, R. Behm, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2686.
- [373] Z.Y. Zhou, Z.Z. Huang, D.J. Chen, Q. Wang, N. Tian, S.G. Sun, *Angewd. Chem. Internatl. Ed.* 49 (2010) 411.
- [374] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 106.
- [375] J. Datta, S. Singh, S. Das, N.R. Bandyopadhyay, *Bullet. Mater. Sci.* 32 (2009) 643.
- [376] V. R. Stamenkovic, M. Arenz, C.A. Lucas, M.E. Gallagher, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Amer. Chem. Soc.* 125 (2003) 2736.
- [377] S. García-Rodríguez, F. Somodi, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, *Appl. Catal. B: Environm.* 91 (2009) 83.
- [378] P.J. Barczuk, A. Lewera, K. Miecznikowski, A. Zurowski, P.J. Kulesza, *J. Power Sources* (2007) 2507.
- [379] A. Kowal, S.L. Gojkovia, J.S. Lee, P. Alszewski, Y.E. Sun, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 724.

- [380] A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, J. Zhang, N.S. Marinkovic, P. Liu, A.I. Frenkel, R.R. Adzic, *Nature Materials* 8 (2009) 325.
- [381] F.H.B. Lima, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2963.
- [382] P.Y. Shen, A. Yee, G.A. Bowmaker, H. Idriss, *J. Catal.* 208 (2002) 393.
- [383] L.W.H. Leung, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7218.
- [384] A.E. Bjerke, P.R. Griffiths, W. Theiss, *Anal. Chem.* 71 (1999) 7218.
- [385] R. Nakamura, S. Sato, *Langmuir* 18 (2002) 4433.
- [386] E. Antolini, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 563.
- [387] J.L.G. de la Fuente, S. Rojas, M.V. Martínez-Huerta, P. Terreros, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Carbon* 44 (2006) 1919.
- [388] Y. Ayato, K. Kunitatsu, M. Osawa, T. Okada, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 154.
- [389] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 407-415.
- [390] B. Rasch, T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 989-993.
- [391] Q. Wang, G.Q. Sun, L.H. Jiang, Q. Xin, S.G. Sun, Y. X. Jiang, S.P. Chen, Z. Jusys, R. Behm, *J. Physical Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2686.
- [392] S. Park, S.A. Wasileski, M.J. Weaver, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3611.
- [393] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, K. Kunitatsu, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 343.
- [394] S.A. Wasileski, M.J. Weaver, *Faraday Discussions* 121 (2002) 285.

